

Kupferkomplexe mit mehrzähligen Hydrazonliganden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität zu Köln

vorgelegt von

Ama Edem Tamakloe
aus Kumasi/Ghana

Köln 2014

Erst-Gutachter: Prof. Dr. Gerd Meyer

Zweit-Gutachter: Prof. Dr. Axel Klein

Datum der mündlichen Prüfung: 26. November 2014

Die experimentellen Untersuchungen zu der vorliegenden Arbeit wurden von Februar 2011 bis Februar 2014 unter der Anleitung von Prof. Dr. Gerd Meyer im Institut für anorganische Chemie des Departments für Chemie der Universität zu Köln durchgeführt.

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Reaktionen von Hydrazonliganden mit diversen Cu(II)-Salzen unter sauren und basischen Bedingungen untersucht. Durch die Wahl geeigneter Kristallisationsmethoden wie dem isothermen Verdampfen, der Diffusions- und der Überschichtungsmethode, konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Liganden, die durch die Kondensation von 2-Acetylpyridin bzw. 2-Salicylketon mit Hydrazin (Hz), Thiosemicarbazon (TSCz) und Cyanoacetohydrazid (CAHz) erhalten werden konnten, gehören zur Klasse der zwei- und dreizähnigen Liganden. Für den zweizähnigen NN-Liganden 2-Acetylpyridin-Hydrazon (HL^{2a}) konnten polynukleare Koordinationsverbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{X}_2]_\infty$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , SCN^- , $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$) isoliert werden. Sowohl im sauren als auch im basischen Milieu unterliegen die zweizähnigen Liganden HL^{1a} und HL^{2a} Cu(II)-katalysierten Zersetzungsreaktionen, die als Produkte die literaturbekannten Pyridin- und Phenol-Ketazinverbindungen $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$ und $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ liefern. Die Reaktionen von Cu(II)-Salzen mit den dreizähnigen NNS- und NNO-Liganden 2-Acetylpyridin-Thiosemicarbazon (HL^{4a}) und 2-Acetylpyridin-Cyanoacetohydrazon (HL^{6a}) lieferten in Abhängigkeit vom pH-Wert mono- und dinukleare Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]$, $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ und $[\text{Cu}(\text{L})\text{Y}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- , ClO_4^- ; $\text{Y} = \text{AcO}^-$, N_3^- , SCN^- , Br^- , I^- , $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$). In den Komplexen koordinieren die Liganden in der neutralen (HL) oder deprotonierten (L) Form. Durch eine Anionenaustauschreaktion konnte die trinukleare Verbindung $[\text{Cu}_3(\text{L}^{4a})_3(\text{HPO}_4)]$ isoliert werden.

Für den NNO-Liganden 2-Salicylketon-Cyanoacetohydrazon (H_2L^{5a}) konnten unter normalen Bedingungen Oxidationsprodukte isoliert werden, in denen der Ligand durch Cu(II)-Ionen und molekularem Sauerstoff am sekundären Kohlenstoffatom unter Verlust der Nitrilgruppe zur Carbonsäure bzw. zum Carbonsäureester oxidiert wurde, $-\text{NCO}-\text{CH}_2-\text{CN} \rightarrow -\text{NCOCOOR}$ ($\text{R} = \text{Me}$, H). Untersuchungen zeigen, dass diese Reaktion nur in methanolischer Lösung und mit Pyridin als Base stattfindet.

Abstract

The reactions of ligands from the class of the hydrazones with various Cu(II) salts were examined under acidic and basic reaction conditions. Single crystals of the coordination compounds were obtained using suitable crystallization methods such as isothermal vaporization or the diffusion and the lamination method. The ligands were obtained from condensation reactions of 2-acetylpyridine and 2-hydroxyacetophenone with hydrazine (Hz), thiosemicarbazone (TSCz) and cyanoacetohydrazide (CAHz). They belong to the class of bi- and tridentate ligands. The reaction of the bidentate NN-ligand 2-acetylpyridine-hydrazone (HL^{2a}) yields polynuclear coordination compounds with the composition $[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{X}_2]_\infty$ ($\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , SCN^- , $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$). In acidic and basic reaction mixtures the bidentate ligands HL^{1a} and HL^{2a} succumb to decomposition reactions which are catalyzed by Cu(II) ions. The products of these decomposition reactions are the pyridine- and phenol-ketazine compounds $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$ and $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ which have been known in the literature for some time. For the reaction of Cu(II) salts with the tridentate NNS- and NNO-ligands 2-acetylpyridine-thiosemicarbazone (HL^{4a}) and 2-acetylpyridine-cyanoacetohydrazone (HL^{6a}), depending on the pH-value of the reaction mixture, mono- and dinuclear compounds with the composition $[\text{Cu}(\text{HL})\text{X}_2]$, $[\text{Cu}(\text{L})_2]$ and $[\text{Cu}(\text{L})\text{Y}]_2$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- , ClO_4^- ; $\text{Y} = \text{AcO}^-$, N_3^- , SCN^- , Br^- , I^- , $\frac{1}{2} \text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, $\frac{1}{2} \text{SO}_4^{2-}$) were obtained. The ligands coordinate in the neutral (HL) or deprotonated (L) form. With the help of anion exchange reaction the trinuclear compound $[\text{Cu}_3(\text{L}^{4a})_3(\text{HPO}_4)]$ was obtained.

Under normal conditions, oxidation products were obtained for the reaction of the NNO-ligand 2-acetophenone-cyanoacetohydrazone (H_2L^{5a}) with Cu(II) ions which are catalyzed by dioxygen under basic conditions using pyridine as a base and methanol as the solvent. The reaction results in the oxidation of the secondary carbon, $-\text{NCO}-\text{CH}_2-\text{CN} \rightarrow -\text{NCOCOOR}$ ($\text{R} = \text{Me}$, H), loss of the terminal nitrile group and formation of a new carboxylic acid or carboxylate ester. Investigations concerning the mechanism showed that the reaction only occurs in methanol as a solvent and pyridine as the base.

Inhaltsverzeichnis

<u>Kapitel I Einleitung</u>	<u>1</u>
1 Das Element Kupfer	
1.1 Allgemeines	2
1.2 Die Rolle und Bedeutung der Kupferproteine	6
1.3 Kupfer in der Medizin	10
1.4 Kupfer in der Koordinationschemie	14
1.5 Kupferkomplexe als pharmazeutische Präparate	17
2 Die Liganden	
2.1 Historisches	19
2.2 Medizinische Anwendung von Hydrazonen	21
2.3 Koordinationschemie der Hydrazone	23
<u>Kapitel II Motivation und Aufgabenstellung</u>	<u>27</u>
1 Motivation	28
2 Aufgabenstellung	32
<u>Kapitel III Ergebnis und Diskussion</u>	<u>33</u>
1 Synthese der Liganden	34
2 Reaktionen von 2-SK-Hz mit zweiwertigen Kupfersalzen	37
3 Reaktionen von 2-AP-Hz mit zweiwertigen Kupfersalzen	39
4 Reaktionen von 2-SK-TSCz mit zweiwertigen Kupfersalzen	43
4.1 Reaktionen von 2-SK-TSCz in Gegenwart von Cu(II)-Salzen bei pH < 7	43
4.2 Reaktionen von 2-SK-TSCz in Gegenwart von Cu(II)-Salzen bei pH > 7	45
5 Reaktionen von 2-AP-TSCz mit zweiwertigen Kupfersalzen	46
6 Reaktionen von 2-SK-CAHz mit zweiwertigen Kupfersalzen	51
6.1 Reaktionen von 2-SK-CAHz in Gegenwart von Cu(II)-Salzen bei pH = 1 bis 7	51
6.2 Reaktionen von 2-SK-CAHz in Gegenwart von Cu(II)-Salzen bei pH > 7	53
7 Reaktionen von 2-AP-CAHz mit zweiwertigen Kupfersalzen	60
7.1 Reaktionen von 2-AP-CAHz in Gegenwart von Cu(II)-Salzen unter stark sauren Reaktionsbedingungen	60
7.2 Reaktionen von 2-AP-CAHz in Gegenwart von Cu(II)-Salzen bei pH = 1-7	70
7.3 Reaktionen von 2-AP-CAHz in Gegenwart von Cu(II)-Salzen bei pH > 7	79

<u>Kapitel IV Spektroskopische Untersuchungen</u>	<u>83</u>
1 IR-Spektroskopie	84
1.1 IR-Spektroskopie der Hydrazon-Komplexe	84
1.2 IR-Spektroskopie der Thiosemicarbazon-Komplexe	86
1.3 IR-Spektroskopie der Cyanoacetohydrazon-Komplexe	89
<u>Kapitel V Kristallstrukturanalyse</u>	<u>92</u>
1 Mononukleare Verbindungen	94
1.1 Vierfach koordinierte mononukleare Verbindungen	94
1.2 Fünffach koordinierte mononukleare Verbindungen	96
1.3 Sechsfach koordinierte mononukleare Verbindungen	102
2 Dinukleare Verbindungen	105
3 Polynukleare Verbindungen	113
3.1 Trinukleare Verbindungen	113
3.2 1D-Netzwerke	118
3.3 2D-Netzwerke	127
<u>Kapitel VI Zusammenfassung und Ausblick</u>	<u>136</u>
1 Zusammenfassung	137
2 Ausblick	142
<u>Kapitel VII Experimenteller Teil</u>	<u>143</u>
1 Verwendete Chemikalien	144
2 Analytische Methoden	145
3 Darstellung der Liganden	146
4 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-AP-Hz (HL ^{2a})	149
5 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-SK-TSCz (H ₂ L ^{3a})	151
6 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-AP-TSCz (HL ^{4a})	152
7 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-SK-CAHz und 2-SA-CAHz (H ₂ L ^{5a} und H ₂ L ^{5b})	156
8 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-AP-CAHz (HL ^{6a})	157

Literaturverzeichnis

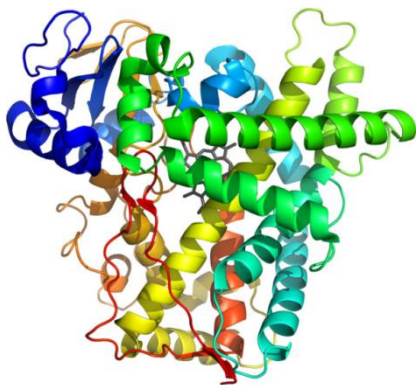
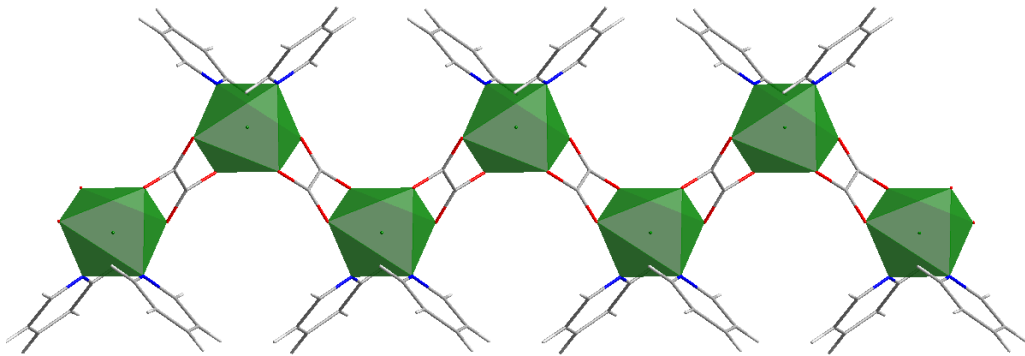
Anhang

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
2-AP	2-Acetylpyridin
2-AP-CAHz	2-Acetylpyridin-Cyanoacetohydrazon
2-AP-Hz	2-Acetylpyridin-Hydrazon
2-AP-TSCz	2-Acetylpyridin-Thiosemicarbazon
2-PCA-TSCz	2-Pyridincarbaldehyd-Thiosemicarbazon
2-SA	2-Salicylaldehyd
2-SA-CAHz	2-Salicylaldehyd-Cyanoaceto-Hydrazon
2-SA-Ox-Hz	2-Salicylaldehyd-Oxalyl-Hydrazon
2-SK	2-Hydroxy-Acetophenon (2-Salicylketon)
2-SK-CAHz	2-Salicylketon-Cyanoaceto-Hydrazon
2-SK-Hz	2-Salicylketon-Hydrazon
2-SK-MeOx-Hz	2-Salicylaldehyd-Methyl-Oxalyl-Hydrazon
2-SK-TSCz	2-Hydroxy-Acetophenon-Thiosemicarbazon
3,5-dmp	3,5-Dimethylpyrazol
bzw.	beziehungsweise
et al.	und andere
CAHz	Cyanoacetohydrazid
CCDC	Cambridge Crystallographic Data Centre
cof	Koffein
HL	neutraler Ligand für Pyridinderivate einfach negative geladener Ligand für Phenolderivate
HSAB	Hard and Soft Acid and Bases
H _z	Hydrazon
L	einfach deprotonierter Ligand für Pyridinderivate zweifach deprotonierter Ligand für Phenolderivate
MeCN	Acetonitril
NSAR	Nichtsteroidales Antirheumatikum
PPh ₃	Triphenylphosphan
py	Pyridin
TSCz	Thiosemicarbazid

KAPITEL I

EINLEITUNG



1 Das Element Kupfer

1.1 Allgemeines

Das Metall Kupfer wurde schon in der Antike aufgrund seiner Korrosionsbeständigkeit zur Herstellung von Münzen benutzt. Als gediegenes Metall kommt Kupfer allerdings nur in kleinen Mengen in Australien oder Nordamerika vor. Weitaus häufiger ist hingegen das Vorkommen von Kupfer in Oxiden, Carbonaten oder Sulfiden.^[1] Aus diesen Mineralien kann Kupfer in seiner elementaren Form schon unter milden Bedingungen hergestellt werden. Wichtige Ausgangsmaterialien für die Gewinnung von Kupfer in seiner elementaren Form sind Verbindungen wie:

- Kupferkies $[\text{Cu(I)Fe(III)S}_2]$
- Buntkupferkies $[\text{Cu(I)}_5\text{Fe(III)S}_4]$
- Kupferglanz $[\text{Cu}_2\text{S}]$



Abb. 1.1.1: Kupferminerale links: Kupferkies; rechts: Kupferglanz.

Die technische Gewinnung von Kupfer über „schmelzmetallurgische“ oder „hydrometallurgische“ Verfahrensrouten liefert Rohkupfer, welches nur etwa 94-97 % Kupfer enthält und durch verschiedene Raffinationsverfahren von Fremdstoffen (Beimengungen wie Zink, Arsen, Eisen, Kobalt, Nickel oder Silber) befreit wird. Das auf diese Weise dargestellte hellrote Kupfer lässt sich in vielfältiger Art verwenden. Durch seine Weichheit und Schmiedbarkeit, aber auch weil es nach Silber die beste Leitfähigkeit besitzt, kann es zu feinen Drähten verarbeitet werden. Heute sind Kupferdrähte aus der Elektrotechnik nicht mehr wegzudenken. Die Weltjahresproduktion an Kupfer liegt im Megatonnen-Bereich.^[2]

Dabei ergibt sich der Bedarf wie folgt:

- Elektrische Leitungen
- Koch- und Kühlgeräte aufgrund der Wärmeleitfähigkeit
- Lacke und Farben aufgrund der leichten „Polierfähigkeit“
- Kunststoffe als Metalleffektpigment-Legierungen (Bronze, Messing)



Abb. 1.1.2: Anwendungen von Kupfer als Rohre und Bauteile und als Farbpigmente

Für alle Prozesse und Werkmaterialien, die mit Kupfer verbunden sind, spielen vor allem die chemischen und damit verbunden die physikalischen Eigenschaften von Kupfer eine entscheidende Rolle.^[2]

Als Element der 11. Gruppe des Periodensystems besitzt Kupfer die Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$. Kupfer liegt demnach als paramagnetisches Element vor. Mit einem Potential von $(\epsilon_0(\text{Cu}) = +0,34 \text{ V})$ gehört es zu den edleren Metallen. Das ungepaarte Elektron in der äußeren Schale kann sehr leicht abstrahiert werden. Dies ist ein Grund, warum Kupfer an der Luft leicht mit einer Kupfer(I)-oxidschicht passiviert wird. In städtischen oder industriellen Gebieten findet man auch Kupfer, welches mit grünen, basischen Kupferverbindungen $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ oder $\text{CuSO}_4 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ passiviert ist.

Kupfer kann in seinen Verbindungen in den Oxidationsstufen +I, +II, +III oder +IV vorkommen. Das Erreichen der hohen Oxidationsstufen gelingt in der Regel nur in Gegenwart starker Oxidationsmittel $(\epsilon_0(\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}^+) = +1,8 \text{ V})$. Die Oxidationsstufen +III und +IV sind sehr unbeständig und können nur in Form von Komplexen stabilisiert werden.^[2]

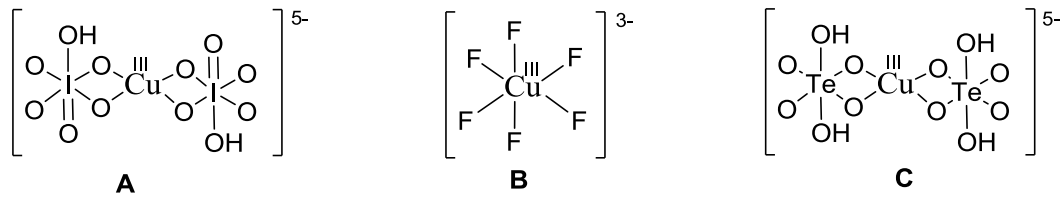


Abbildung 1.1.3: A und C: Diamagnetische Low-Spin Komplexe von Cu(III), die durch Oxidation von Cu(II) mit $(\text{S}_2\text{O}_8)^{2-}$ in stark alkalischen Lösungen von Salzen der Säuren $\text{IO}(\text{OH})_5$ oder $\text{Te}(\text{OH})_6$ entstehen; B: paramagnetischer High-Spin Komplex durch Oxidation von $(\text{KCl}+\text{CuCl}_2)$ -Gemischen mit elementarem Fluor F_2 .^[2]

In wässrigen Lösungen oxidieren sie das Reaktionsmediums, dabei findet eine Zersetzung der Wassermoleküle statt. Die Stabilisierung der hohen Oxidationsstufen des Kupfers mit geeigneten Liganden gelingt, da das Redoxpotential stark abgesenkt wird. Ein Grund, warum Cu(III)-Verbindungen zum Beispiel auch in biologischen Systemen vorkommen, ist, dass bei Cu(III)-Peptid-Komplexen das Potential von +1,8 V auf +0,45 herabgesetzt werden kann und damit seine stark oxidierende Wirkung gegenüber Wasser verliert ($\varepsilon_0(\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2) = +1,23 \text{ V}$).^[2]

Weitaus verbreiteter sind die Oxidationsstufen +I und +II. In nichtwässrigen Lösungen ist das nur in Verbindungen existenzfähige Cu(I)-Kation aufgrund der vollbesetzten d-Schale deutlich stabiler als das Cu(II)-Kation. Das diamagnetische Cu(I)-Ion disproportioniert in wässrigen Lösungen rapide zu elementarem Cu und Cu(II). Grund dafür ist die Hydratationsenergie der Cu(II)-Spezies, die um ein Vielfaches höher liegt als für Cu(I)-Spezies.

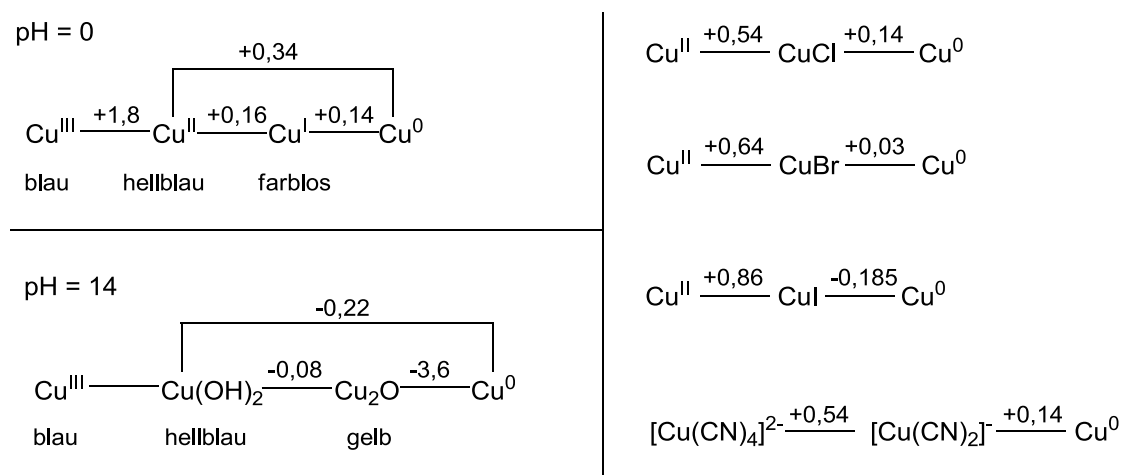


Abb. 1.1.4: links: Potentialdiagramme des Kupfers bei pH = 0 und pH = 14; rechts: Potentialdiagramme des Kupfers für Reaktionen mit Pseudohalogeniden.^[2]

Ausnahmen finden sich bei den Reaktionen von Kupfer mit den Anionen der 7. Hauptgruppe wie Cl^- , Br^- , I^- und den Pseudohalogeniden CN^- und SCN^- . Die Salze dieser Anionen mit Cu(I)-Kationen sind in wässrigen Lösungen stabiler, das heißt weniger löslich, als die entsprechenden Salze der Cu(II)-Kationen. Eine Erklärung findet sich im HSAB-Modell von Pearson.^[3]

Durch die Wahl geeigneter Liganden können auch Cu(I)-Verbindungen in wässriger Lösung zumindest für eine kurze Zeit stabilisiert werden. Es eignen sich weiche mehrzählige Chelatliganden und große räumlich anspruchsvolle Liganden wie PPh_3 . In den Reaktionslösungen solcher Komplexe findet keine Disproportionierung statt.

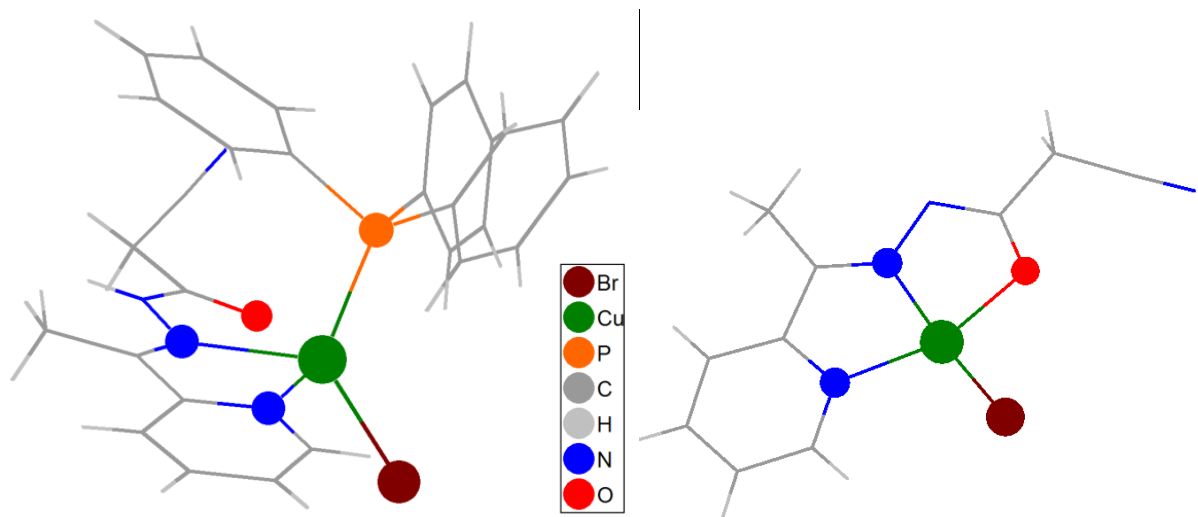


Abbildung 1.1.5: Cu(I)- und Cu(II)-Komplexe von Pyridinhydrazonderivaten, die in wässriger MeCN-Lösung dargestellt wurden. Links: Cu(I)-Komplex mit tetraedrischer Struktur $[\text{CuL}(\text{PPh}_3)\text{I}]$; rechts: quadratisch-planarer Cu(II)-Komplex $[\text{CuLI}]$ ($\text{L} = 2\text{-Acetopyridin-cyanoacetohydrazon}$).

Infolge der Koordination der Kupferkationen an geeignete Liganden können sich die Eigenschaften der Cu(I)- und Cu(II)-Kationen wie Potentiale und damit verbunden die physikalisch-chemischen Reaktivitäten, Stabilität und Verhalten stark ändern. Dies ist ein Prozess, der in biologischen Systemen vielfach beobachtet wurde und bis heute nicht gänzlich verstanden ist.

1.2 Die Rolle und Bedeutung der Kupferproteine

Kupfer gehört zu den essentiellen Spurenelementen, die der Mensch braucht. Ein erwachsener Mensch enthält etwa 3 mg Kupferionen pro Kilogramm Körpergewicht. Der Gehalt an Kupferionen ist ein dynamischer Prozess, bei dem täglich 0,5 – 2 mg an Kupfer aufgenommen und abgegeben werden. Die Kupferkationen werden für den Aufbau von Kupferproteinen benötigt, die Enzymfunktionen steuern. Sowohl ein Mangel als auch einen Überfluss an Kupfer können drastische Auswirkungen auf das biologische System haben. Beispiele dafür sind:

- Anämie
- Morbus Wilson
- Menkes Syndrom
- Alzheimer

Von diesen Ausnahmen abgesehen sind wasserlösliche Kupferverbindungen in geringen Mengen für Menschen und andere höhere Lebewesen ungiftig. Für niedere Lebewesen wie Algen, Pilze oder Bakterien stellen schon kleine Mengen von Kupfer sehr starke Gifte dar. Türgriffe aus Messing werden noch heute in Haushalten eingesetzt, die besonderen Wert auf eine bakterienfreie Zone legen. Viele Kupferkomplexe werden daher auch als Pestizide und Schädlingsbekämpfer eingesetzt.

In den letzten Jahrzehnten ist der Druck um das Verständnis der biochemischen Prozesse mit der zunehmenden modernen Technik gewachsen. Unzählige Proteine sind schon untersucht worden und ihre Strukturen konnten an Hand von Kristallstrukturanalysen geklärt werden. Auch mechanistische Vorschläge sind gemacht worden, die dabei helfen sollen, beobachtete Prozesse besser nachvollziehen zu können. Kupfer spielt eine wichtige Rolle bei vielen biologischen Prozessen wie:^[4]

- Elektronenübertragungs- und -transportreaktionen
(z.B. Nitritreduktase, Cytochrom-c-Oxidase, Plastocyanin, Azurinen)
- Sauerstofftransport (z. B. Hämocyanin)
- Superoxiddismutase
- Oxygenierung organischer Bausteile (Tyrosinase)

Die Prozesse finden meist über Cu(I)-Cu(II)-Redoxvorgänge statt, bei denen zum Beispiel Sauerstoff aktiviert oder transportiert werden kann. Die aktiven Zentren der Kupferproteine wurden in ihren Anfängen in drei Kategorien eingeordnet. Die Charakterisierung der verschiedenen Typen basiert in erster Linie auf spektroskopischen Faktoren wie UV-VIS-Übergänge, ESR-Messungen und Koordinationsumgebung des Kupferatoms (siehe Abbildung 1.1.6).

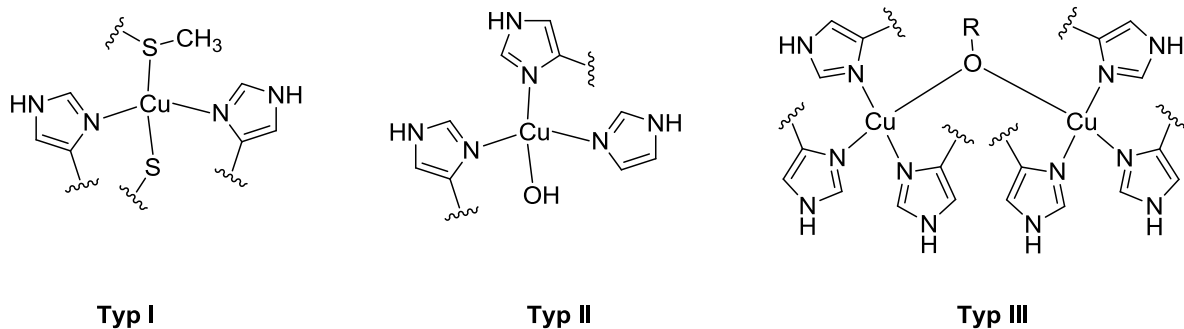


Abb. 1.1.6: Klassische Einteilung der Kupferproteine in höheren Organismen.

Die Kupferkomplexe des **Typ I** bestehen aus stark verzerrten Koordinationsgrundgerüsten mit den Aminosäuren Histidin, Methionin und Cystein als Liganden. Sie zeichnen sich durch ihre Absorption im UV-VIS-Bereich bei etwa 600 nm aus. Diese starke Absorption ist es, die dieser Klasse ihren Namen "blaue Kupferproteine" verleiht. Im ESR-Spektrum sind vier Linien, kleine Cu-Kopplungen und g-Wert-Anisotropie zu beobachten. Beispiele für diese Art von Proteinen finden sich im Plastocyanin, Azurin und in der Nitritreduktase. Die Proteine des **Typ II** enthalten meist drei Histidinmoleküle und einen Co-Liganden, der aus Sauerstoff-haltigen Liganden wie zum Beispiel H₂O oder Asparagin besteht. Die Liganden sind annähernd planar angeordnet. Sie zeichnen sich durch eine schwache Absorption bei ~700 nm aus. Ihre ESR-Spektren enthalten 4 Linien und Kopplungen mit axialer Symmetrie. Beispiele für die **Typ II** Proteine finden sich in der Galactose-Oxidase, Amin-Oxidase und der Dopamin-Monooxygenase.^[4,5] Die **Typ III** Kupferproteine enthalten ebenfalls Histidinliganden und bestehen aus Dimeren, deren Zentralteilchen über Sauerstoffatome von O-Liganden wie Wasser oder Tryptophan verknüpft sind. Sie zeichnen sich durch Cu-Cu-Abstände von etwa 360 pm aus. Die Aufnahme von Sauerstoff führt zu einer intensiven Absorption bei etwa 480 nm und 530 nm. Diese Dimere sind aufgrund der antiferromagnetischen Kopplung der

d^9 -Kationen ESR-inaktiv. Beispiele finden sich im Hämocyanin und in der Tyrosinase.^[6] Seit der klassischen Einteilung sind weitere Kupfer-haltige Proteine charakterisiert worden, die sich nicht in den drei bis dahin bekannten Typen einordnen lassen. Dies sind die Kupferproteine vom Typ Cu_A und Cu_Z .

Der Cu_A -Typ wurde in den aktiven Zentren der Cytochrom-c-Oxidase entdeckt, welches in der Atmungskette für die Reduktion von Sauerstoff zu Wasser in allen aeroben, atmenden Organismen vorkommt.^[7] In dem Cu_A -Typ liegen die Kupferionen in der reduzierten Form als einwertige Kationen vor. In der oxidierten Form zeichnen sie sich durch ein gemischtvalentes $Cu(I,II)$ Dimer aus, in denen die Cu-Kationen über zwei Cysteinliganden verknüpft sind und die formale Ladung +1,5 haben. Die dimeren Verbindungen sind nicht zentrosymmetrisch, da sich die Koordinationssphäre der verbrückten Kupferatome unterscheidet.

Proteine vom Typ Cu_Z finden sich neben anderen aktiven Zentren in der N_2O -Reduktase, ein Enzym, welches für die Reduktion von Distickstoffmonoxid zu Stickstoff verantwortlich ist. Diese Klasse zeichnet sich durch mehrkernige Kupfercluster aus, die über Sulfidionen verknüpft sind.

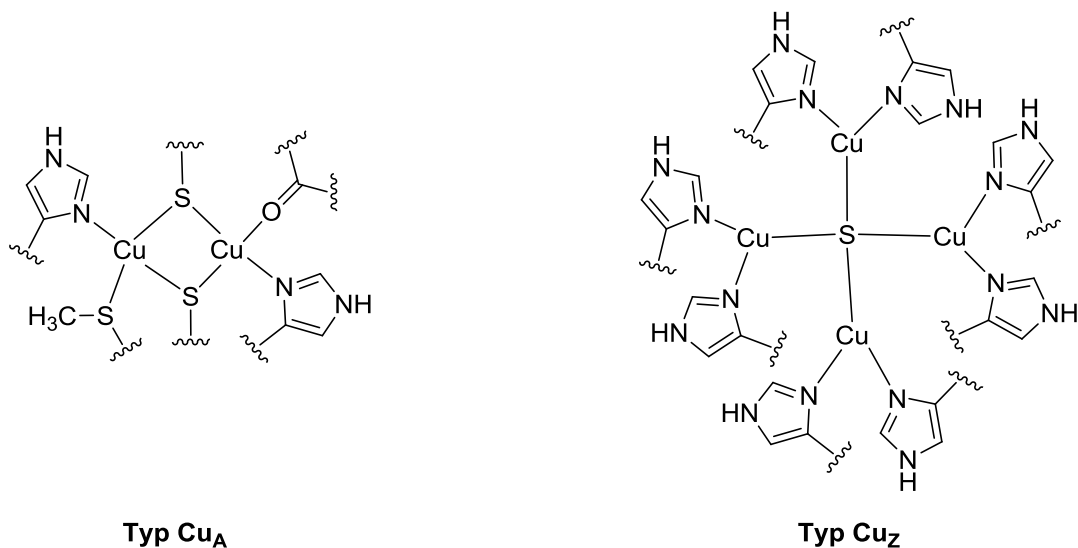


Abb. 1.1.7: Schematische Darstellung der Kupferproteine des Typ Cu_Z und Cu_A .

Tab. 1.1.1: Typen von Kupferproteinen: Klassische Einteilung und neue Einteilung aufgrund ihrer Eigenschaften und deren Vorkommen in biologischen Systemen.^[4-8]

	Mononuklear		Dinuklear	Tetranuklear	
	Typ I	Typ II	Typ III	Cu_A	Cu_Z
Liganden	Histidin Methionin Cystein	Histidin O-Ligand (H ₂ O, Asparagin, Tryptophan)	Histidin μ_2 -O-ligand (H ₂ O, Tryptophan)	Histidin Cystein Methionin	Histidin S ²⁻
Geometrie	verzerzt tetra- edrisch (OS: +1) und planar (OS: +2)	planar, quadratisch- pyramidal oder verzerzt tetragonal	verbrückt, tetragonal	trigonal planar	μ_4 -S-Cu ₄ - Cluster
UV-VIS- Absorption	stark ~600 nm	schwach ~700 nm	schwach ~700 nm	stark ~480 + 530 nm	stark ~640 nm
ESR	ESR-aktiv, kleine Hyperfein- kopplungen	ESR-aktiv „normales“ Spektrum	Inaktiv, durch anti- ferromagnetische Kopplung	Keine Daten	Keine Daten
Beispiele	Plastocyanin Azurin Nitritreduktase Laccase	Galactose- Oxidase Ami-Oxidasen Dopamin- Monooxygenase Superoxid Dismutase	Hämocyanin Tyrosinase Catechol-Oxidase Laccase	Cytochrom-c- Oxidase N ₂ O-Reduktase	N ₂ O-Reduktase

1.3 Kupfer in der Medizin

Die Bedeutung von Kupfer zeigt sich vor allem dann, wenn es in zu hohen oder zu niedrigen Konzentrationen im Körper vorliegt.^[11]

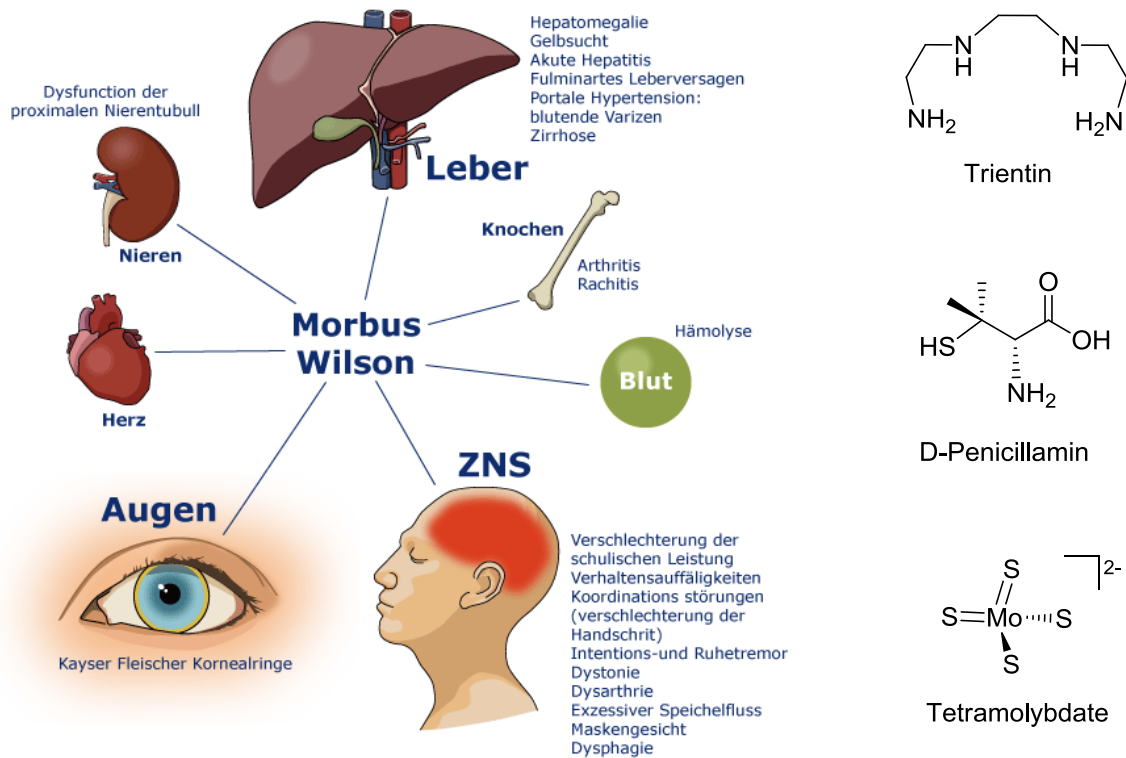


Abb. 1.1.8: links: Die Morbus Wilson Krankheit und seine Auswirkungen auf den menschlichen Körper.^[9] rechts: Gängige Chelatbildner zur Behandlung von Morbus Wilson.

Die Unfähigkeit zur Kupfer-Abgabe wurde nach ihrem Entdecker als Morbus Wilson benannt. Sie bezeichnet die Anreicherung an Kupferionen durch eine rezessiv vererbte Erkrankung, bei der der Kupferstoffwechsel in der Leber gestört ist. Die Folgeerkrankungen, die durch das Nicht-Behandeln dieser Krankheit entstehen, können unweigerlich zum Tod führen. Zur Behandlung von Morbus Wilson werden wasserlösliche pharmazeutische Chelatbildner wie D-Penicillamin oder Trientin, in wenigen Fällen auch Ammoniumtetrathiomolybdat eingesetzt, die das überschüssige Kupfer aus den Zellen transportieren (siehe Abbildung 1.1.8). Bei fortgeschrittener Krankheit hilft oft nur noch eine Lebertransplantation.

Aufgrund der steigenden Unverträglichkeit und die geringe Selektivität der Chelatbildner sind die Darstellung und Erforschung neuer Chelatbildner gegen Morbus Wilson von enormer Bedeutung.^[12]

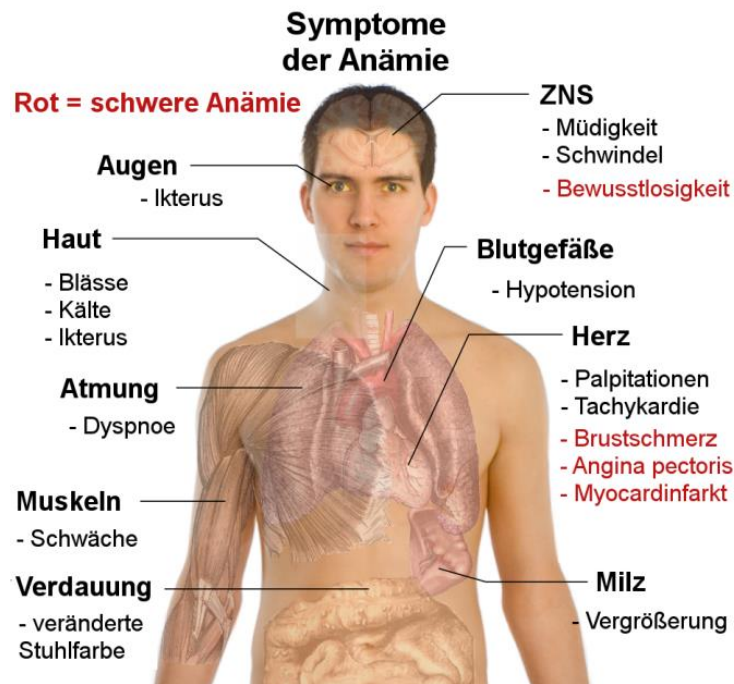


Abb. 1.1.9: Die Symptome einer Blutarmut.^[10]

Kupfermangel kann zur Anämie führen. Da der Kupferstoffwechsel im Magen-Darm-Trakt für die Aufnahme von Eisen sorgt, welches wiederum für den Aufbau von Hämoglobin verantwortlich ist, stellt man bei einem Kupfermangel eine Blutarmut fest. Der enzymatische Kupferstoffwechsel steht sehr eng mit dem des Eisens in Verbindung.^[13]

Die Behandlung dieser Form der Anämie kann leicht durch die Verabreichung von Eisenpräparaten oder in schweren Fällen durch Bluttransfusionen erfolgen.

Ein weiteres, eher unbekanntes Beispiel ist die Menges-Krankheit, die bei 1 von 100000 bis 150000 männlichen Neugeborenen auftritt. Sie stellt eine angeborene Kupferstoffwechselstörung dar, die nach ihrem Entdecker John Menkes benannt wurde.^[14] Unbekannt ist die Krankheit daher, weil viele Betroffenen in den ersten drei Lebensjahren sterben. Die Ursachen für diese Krankheit liegen in der gestörten Aufnahme von Kupfer aus dem Darmtrakt, welche zur Verminderung der Aktivität verschiedener kupferhaltiger Enzyme wie der Cytochrom-C-Oxidase, der Lysyl-Oxidase, der Dopamin-Beta-Hydroxylase und der Superoxid-Dismutase sowie der Ascorbinsäure-Oxidase führt. All diese Enzyme sind wichtig für den Aufbau eines gesunden Organismus. Zur Behandlung des Menges-Syndrom wird eine Kupferhistidinatlösung verabreicht, welches in die Unterhautfettgewebe gespritzt wird, um anschließend durch die Blut-Liquor-Schranke das Gehirn zu erreichen.^[16]

Aktuelle Untersuchungen zeigen auch die Bedeutung von Kupfer bei neurodegenerativen Erkrankungen wie Alzheimer und Parkinson. Alzheimer ist die am meisten auftretende neurodegenerative Erkrankung, die bei etwa 10 % der über 65-jährigen und bei 50 % der über 85-jährigen Bevölkerung auftritt und zeichnet sich durch die sukzessive Abnahme der kognitiven Fähigkeiten aus. Jüngere Untersuchungen zeigen, dass die Anlagerung von amyloiden Plaques in engem Zusammenhang mit Alzheimer steht, wobei noch ungeklärt ist, ob sie eine Folgeerscheinung oder die Ursache von Alzheimer ist. Jedenfalls sind die Amyloid-Peptide des Plaques mit Schwermetallen wie Zink, Eisen und Kupfer angereichert sind.^[17] Die Amyloid-Peptide zeigen vor allem gegenüber Kupferionen eine hohe Affinität.

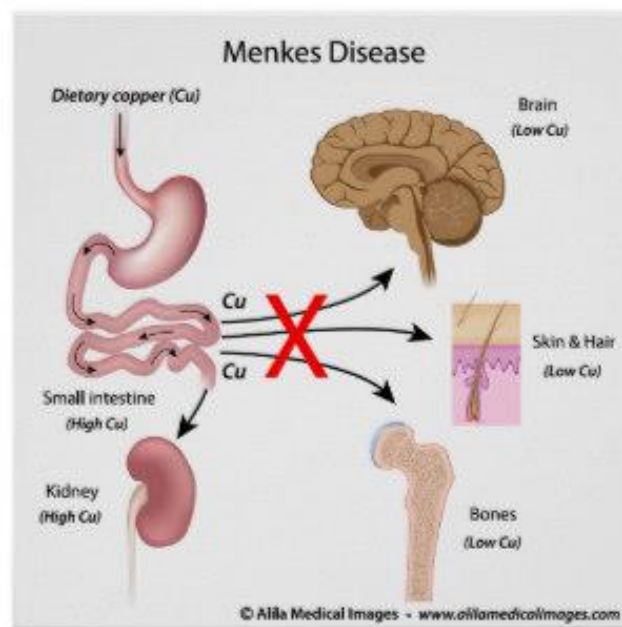


Abb. 1.1.10: Menges-Syndrom und seine Auswirkungen^[15]

Auf ähnliche Weise lässt sich der Zusammenhang zwischen Parkinson und Kupfer diskutieren. Parkinson ist eine neurodegenerative Krankheit, die mit motorischen Störungen einhergeht. Die Betroffenen verlieren im Verlauf der Krankheit die Kontrolle über ihre Bewegungen. Grund dafür ist ein Mangel an dem Neurotransmitter Dopamin.

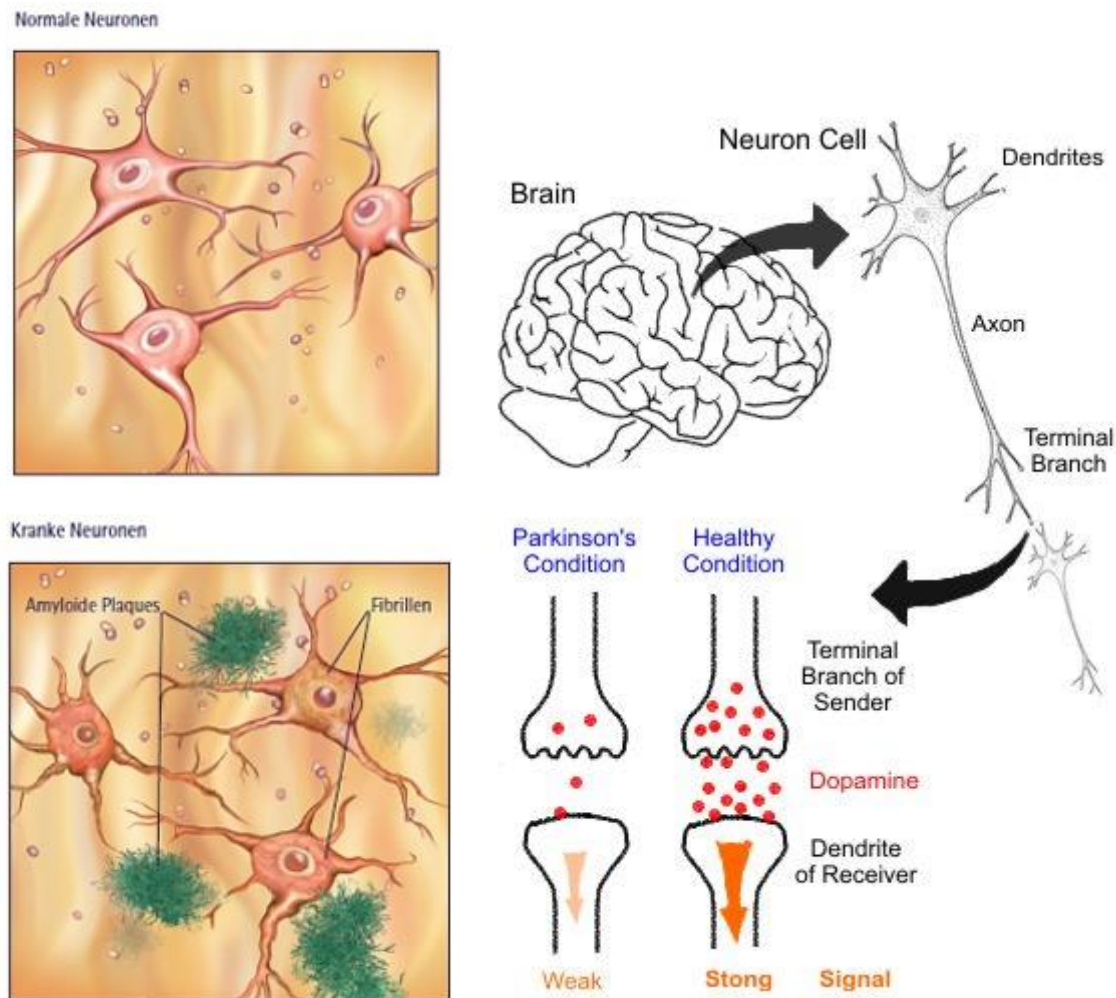


Abb.1.1.11: Darstellung normaler und erkrankter Neuronen in der Alzheimer-Krankheit.^[17c]

Weiterhin kommt es im Verlauf der Krankheit zu einer Degeneration der Neuronen, welche auf die Akkumulation von Einschlusskörpern, die Lewy bodies genannt werden, zurückzuführen ist. Diese Lewy bodies enthalten Proteine, die sogenannten α -Synucleinproteine. Aktuelle Forschungen zeigen, dass die α -Synucleinproteine ähnlich wie die Amyloid-Peptide eine hohe Affinität zu Kupferionen aufweisen.^[18] Die hohe lokale Konzentration an Kupferkationen in diesen α -Synucleinproteine könnte ausschlaggebend für die weitere Degeneration der Neuronen sein. Allerdings kann dieser Fund zum aktuellen Stand der Forschung noch nicht mit Sicherheit bestätigt werden.^[19]

1.4 Kupfer in der Koordinationschemie

Als eins der ersten Übergangsmetalle wurde Kupfer schon sehr früh für Untersuchungen in Bereich der Koordinationschemie eingesetzt. Nicht zuletzt wegen seiner Häufigkeit in der Erdkruste und seiner leichten Zugänglichkeit. Das Interesse an Übergangsmetallkomplexen vor allem mit Kupfer hat in den letzten Jahren eine Großzahl an Publikationen hervorgebracht, die aus den unterschiedlichsten Motivationen entstanden sind. Die Einsatzgebiete von Kupferkomplexen sind sehr vielfältig. Sie reichen von der Katalyse in der Organischen Chemie, über Materialforschung bis hin zu medizinisch relevanten Komplexen.

Die einwertigen und zweiwertigen Kupferkationen sind in der Lage, mit einer Reihe von Liganden zu reagieren. Als Liganden können einfache Moleküle wie H_2O , NH_3 oder komplexere organische und anorganische Moleküle dienen. Dabei ist die Anzahl der Koordinationsstellen, die von den Liganden eingenommen werden können, und die daraus resultierende Struktur um das Kupferkation, sowohl von der Oxidationsstufe der Kupferionen als auch von der Art des Liganden abhängig. Das größere und niedriger oxidierte d^{10} -Cu(I)-Kation bevorzugt aufgrund seiner sphärischen Symmetrie die Koordinationszahlen 2, 3 und 4.

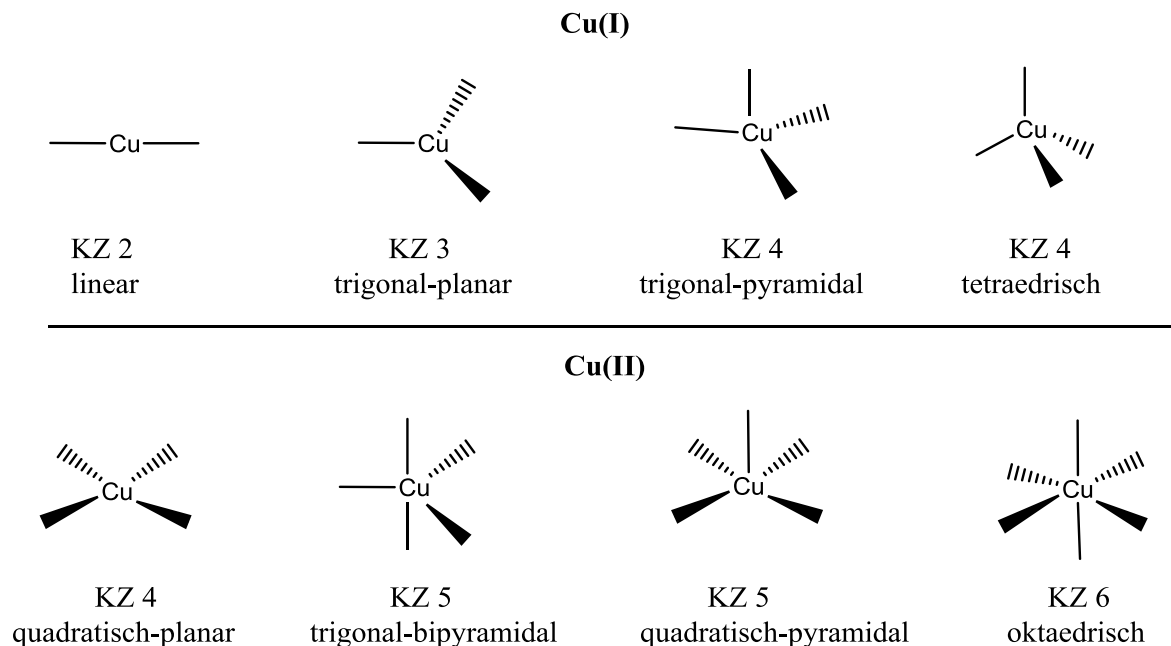


Abb. 1.1.12: Mögliche Koordinationsgeometrie für Cu(I) und Cu(II).

Daraus resultieren die linearen, trigonal-planaren und tetraedrischen Anordnung der Liganden in der Koordinationssphäre der Cu(I)-Kationen. Für das kleinere d^9 -Cu(II)-Kationen ergeben sich Koordinationszahlen von 4, 5 und 6, deren Strukturen sich als tetraedrisch, quadratisch-planar, trigonal-bipyramidal, quadratisch-pyramidal oder oktaedrisch beschreiben lassen. Die Cu(I)-Ionen sind im Vergleich zu den Cu(II)-Ionen als weiche Lewissäuren klassifiziert und werden durch weiche Lewisbasen wie Phosphin-, weiche Schwefel- und Stickstoffliganden stabilisiert.^[3] Mit Sauerstoffliganden gibt es hingegen nur wenige bekannte Verbindungen. Diese sind in der Regel recht instabil und werden in wässrigen Lösungen und in Abwesenheit von Sauerstoff zu Cu(II) oxidiert. Einige wenige Cu(I)-Salze lassen sich allerdings unter Sauerstoff- und Wasserausschluss darstellen und lagern, wie zum Beispiel $\text{Cu}_2(\text{SO}_4)$ oder CuClO_4 . Mit Hilfe von PPh_3 kann die Oxidationsanfälligkeit der Cu(I)-Verbindungen erniedrigt werden wie zum Beispiel in der Verbindung $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)]$.^[20b] Für das in Relation zu Cu(I) härtere Cu(II)-Kation ist dieser Trend fast umgekehrt. So gibt es nur wenige bekannte Cu(II)-Phosphor-Komplexe. Mit Sauerstoff und Stickstoffliganden konnten dagegen unzählige Koordinationsverbindungen isoliert werden. Die exakte Klassifizierung des Cu(II)-Kations nach dem HSAB-Prinzip ist recht schwierig, daher wird es als „Borderline“ Kation bezeichnet. Für kein anderes zweiwertiges Übergangsmetall wurden so viele Kristallstrukturen veröffentlicht wie für das Cu(II)-Ion.^[21]

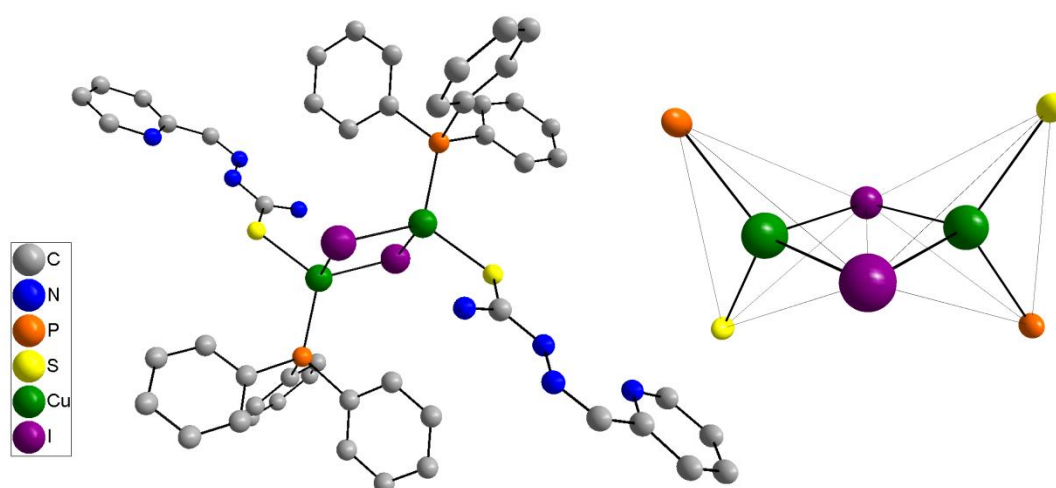


Abb. 1.1.13: PPh_3 stabilisierte Cu(I)-Verbindungen mit dem Hydrazonliganden 2-Pyridincarbaldethiosemicarbazon (2-PCA-TSCz). Die dimere Einheit wird durch die Verbrückung der Iodid-Liganden ausgebildet. Die Koordinationssphäre der Kupferatome wird durch die weichen Donoratome P, S und N besetzt. Daraus resultiert eine tetraedrische Geometrie um jedes Cu(I)-Kation.^[20a]

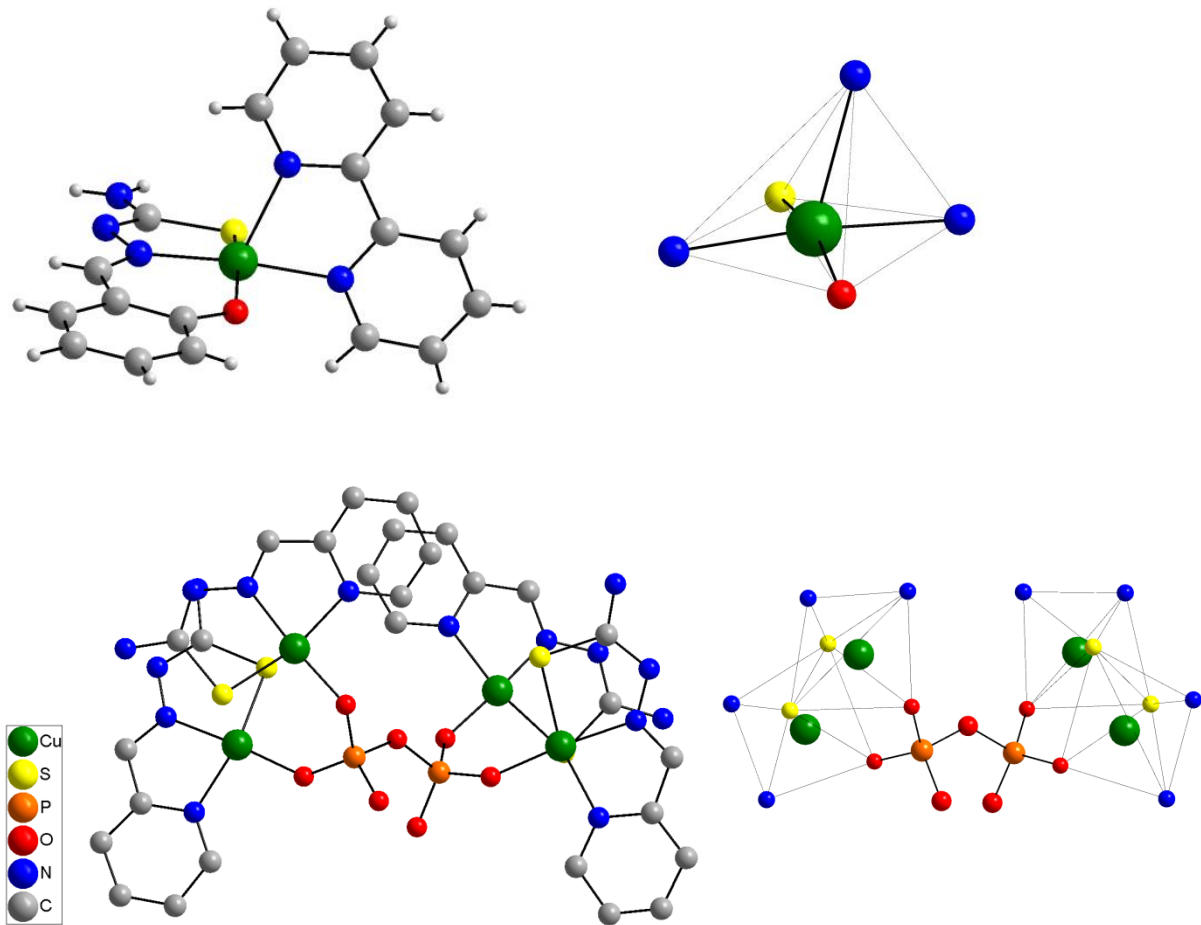


Abb. 1.1.14: Koordinationsverbindungen mit Thiosemicarbazonderivaten und Cu(II) als biomimetische Versuchsmodelle. links: mononuklearer fünffach koordinierter Cu(II)-Komplex mit den Donoratomen O,N,S.^[22a] rechts: trinuklearer Cu(II)-Komplex mit den Donoratomen O,N,S.^[22b]

Bei genauerer Betrachtung der biologisch aktiven Kupferenzyme fällt auf, dass die Liganden, die die Zentralteilchen umgeben, aus organischen Grundgerüsten bestehen, die die elektronenreichen Atome Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel als Donoratome enthalten. Aus diesem Grund stehen in den letzten Jahrzehnten vor allem bioanorganische und bioorganische Koordinationsverbindungen mit Kupfer als biomimetische Versuchsmodelle, die zum Verständnis der enzymatischen Vorgänge in höheren Organismen beitragen sollen, im Vordergrund. Ein weiterer Fokus, der in den 60er Jahren die Aufmerksamkeit vieler Naturwissenschaftler erlangt hat, ist die potentielle pharmazeutische Wirksamkeit vieler Kupferkomplexe.

1.5 Kupferkomplexe als potentielle pharmazeutische Präparate

Die starke Antitumorwirkung von Cisplatin gegen eine Reihe von Krebszellen hat im Bereich der Krebsbehandlung zu einem großen Durchbruch verholfen. Die hohe Toxizität von Cisplatin und seinen nachfolgenden Analoga gehen allerdings mit sehr hohen Nebenwirkungen und starker Unverträglichkeit sowie einer Resistenz der sich entwickelnden Krebszellen einher.^[23] Diese Tatsache macht die Erforschung neuer Substanzen mit ähnlicher Wirksamkeit unabdingbar.

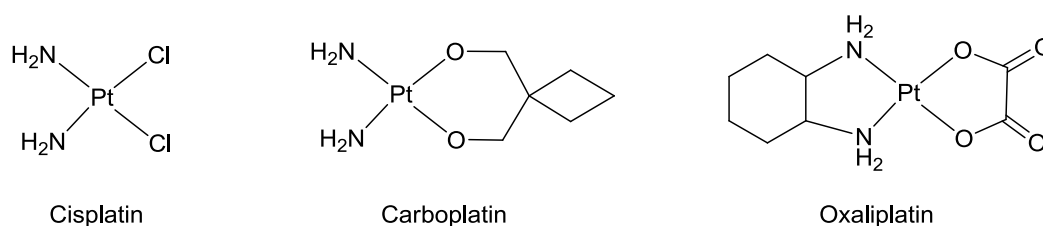


Abb. 1.1.15: Cisplatin und Analoga zur Bekämpfung von Krebszellen.^[24]

In den frühen 60er Jahren wurde die Antitumor-Aktivität von Kupferkomplexen mit Thiosemicarbazonen entdeckt. Untersuchungen zeigen, dass die Koordination der Kupferkationen an die mehrzähligen Thiosemicarbazonliganden die Antitumor-, antivirale und antimikrobielle Aktivität und Wirksamkeit der Verbindungen erhöht.^[25] Die schlechte Wasserlöslichkeit dieser Verbindungen sowie die hohe *in vivo*-Toxizität machen einen Einsatz dieser Verbindungsklasse bis zum heutigen Datum schwer möglich. Durch Modifikationen der aromatischen Reste wie auch der Thiosemicarbazongrundgerüste sollen die Wasserlöslichkeit erhöht und die Zytotoxizität herabgesetzt werden.

Darüber hinaus gibt es eine Reihe von Kupferkomplexen, deren Potential als antimikrobielle, entzündungshemmende, antivirale und als Enzymblocker nachgewiesen worden sind (siehe Abbildung 1.1.16).^[25-26]

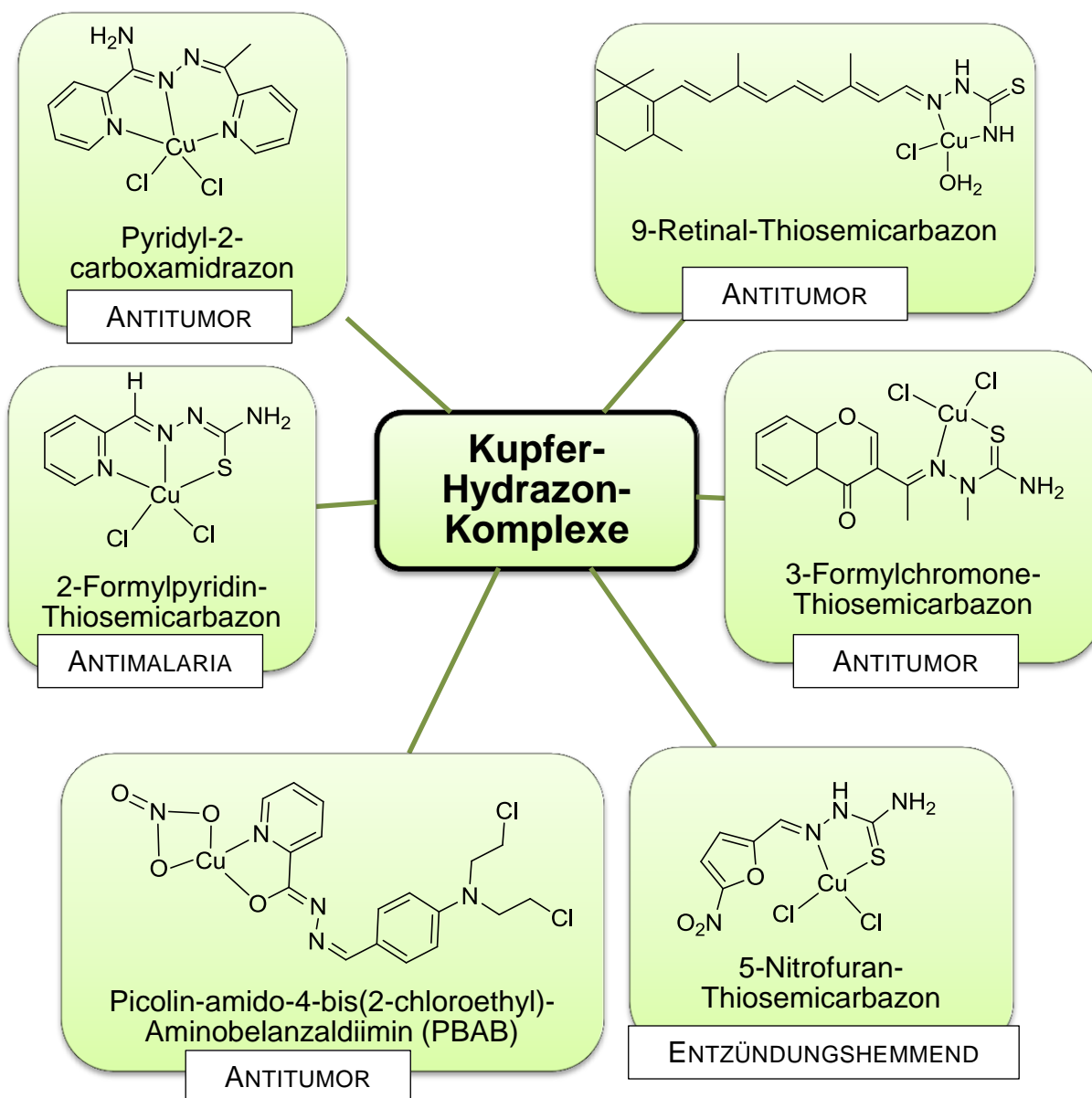


Abbildung 1.1.16: Schematische Darstellung von einigen potentiellen Antitumor-, Antimalaria- und entzündungshemmenden Wirkstoffen von Hydrazonen mit Kupfer.^[26]

2 Die Liganden

2.1 Historisches

Hydrazone sind im Wesentlichen Schiff'sche Basen, die durch die Kondensation von Hydrazinderivaten mit Aldehyden oder Ketonen entstehen. Im Jahre 1874 entdeckte Emil Fischer während einer Diazotierungsreaktion das Phenylhydrazin als erstes Hydrazinderivat. Er untersuchte das Phenylhydrazin und nutzte es für die Charakterisierung von Zuckern, da dieses mit den Zuckeraldehydderivaten zu stabilen, meist farbigen Hydrazonen reagiert. Das Phenylhydrazin wird heute noch zur Synthese von Indolderivaten eingesetzt, die die Grundbausteine für viele Farbstoffe, Alkaloide und Hormone wie zum Beispiel Serotonin und Melatonin, bilden.^[27]

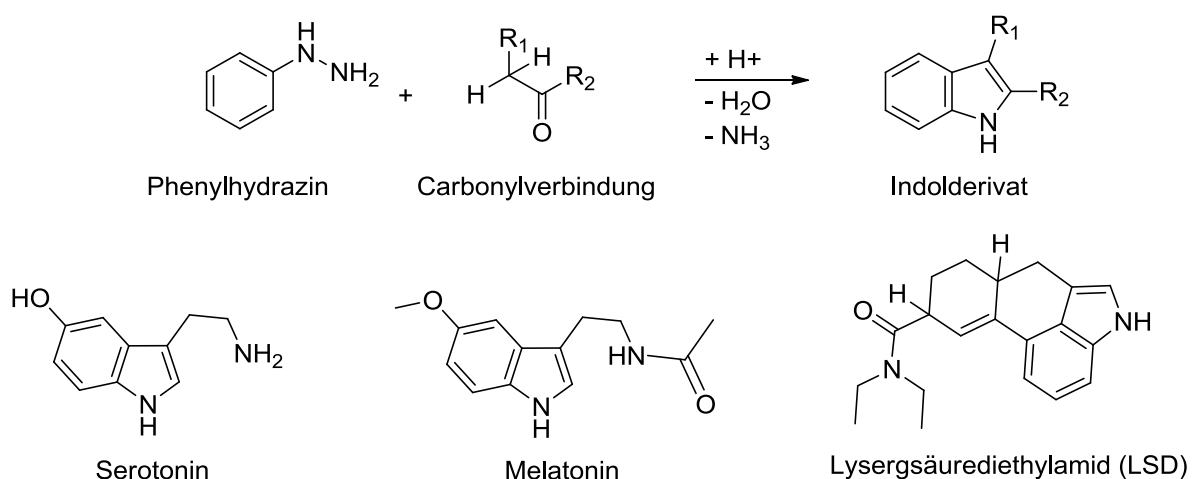


Abb. 1.2.1: Fischer-Indol-Synthese und Indol-basierte Hormone und Alkaloide wie Serotonin und LSD.^[27]

Seit der Entdeckung der Klasse der Hydrazone sind unzählige Hydrazonderivate synthetisiert und charakterisiert worden. Sie lassen sich in diverse Kategorien einteilen, die nach diversen Eigenschaften und Charakteristika erfolgt. Dies sind im Allgemeinen die Art und Natur der Donoratome als auch die Zähnnigkeit des Liganden. So gibt es sie als bidentate bis hin zu octadentaten Liganden, von cyclischen bis hin zu acyclischen Strukturen. Nach dem aktuellen Stand der CCDC gibt es mittlerweile über 38900 veröffentlichte Kristallstrukturen von Hydrazonen und deren Koordinationsverbindungen.^[28]

Die Hydrazonderivate tragen viele Namen. Abbildung 1.2.3 zeigt die vielfältigen Hydrazonderivate, die in Abhängigkeit der Donoratome und der gebundenen Heteroatome wie Sauerstoff, Selen, Schwefel und Stickstoff ihre spezifischen Namen erhalten. Die Hydrazone mit den Resten $R-C=N-N-C=Y-R$ mit $Y = O, S, Se$ weisen in der Regel mindestens zwei mögliche Donoratome auf und können als zwei- oder mehrzählige Chelatliganden fungieren.

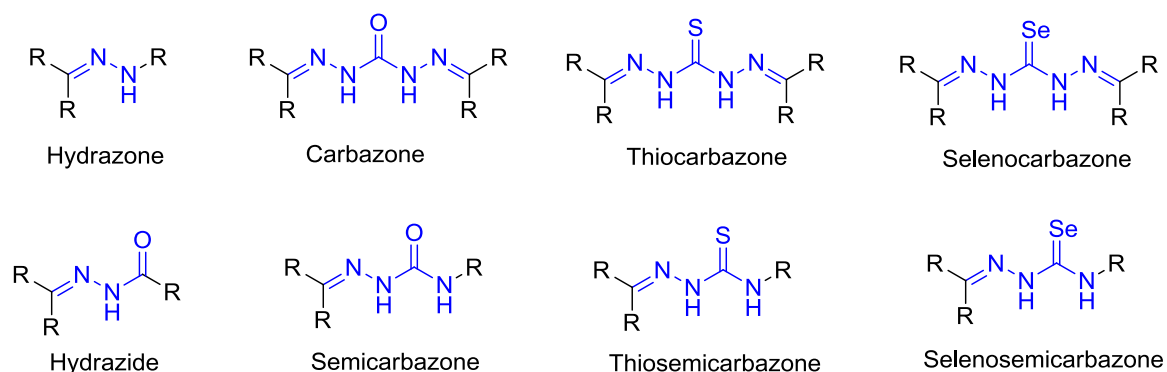


Abb. 1.2.3: Hydrazonderivate und ihre gängige Nomenklatur.

In dieser Arbeit wird einfachheitshalber der allgemeine Überbegriff Hydrazon (Hz) verwendet

Ein wichtiger Einsatzbereich für diese Verbindungsklasse ist der Einsatz als organische Liganden in der Koordinationschemie und der Supramolekularen Chemie.

Aber auch im Bereich der Biochemie haben sich Hydrazone etabliert, da ihre Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallkationen als biomimetische Modelle für die mechanistischen Untersuchungen der biologischen Enzymaktivitäten eingesetzt werden können. Ein weiteres Einsatzgebiet ist die medizinische Forschung (siehe Abschnitt 2.2).

2.2 Medizinische Anwendung von Hydrazonen

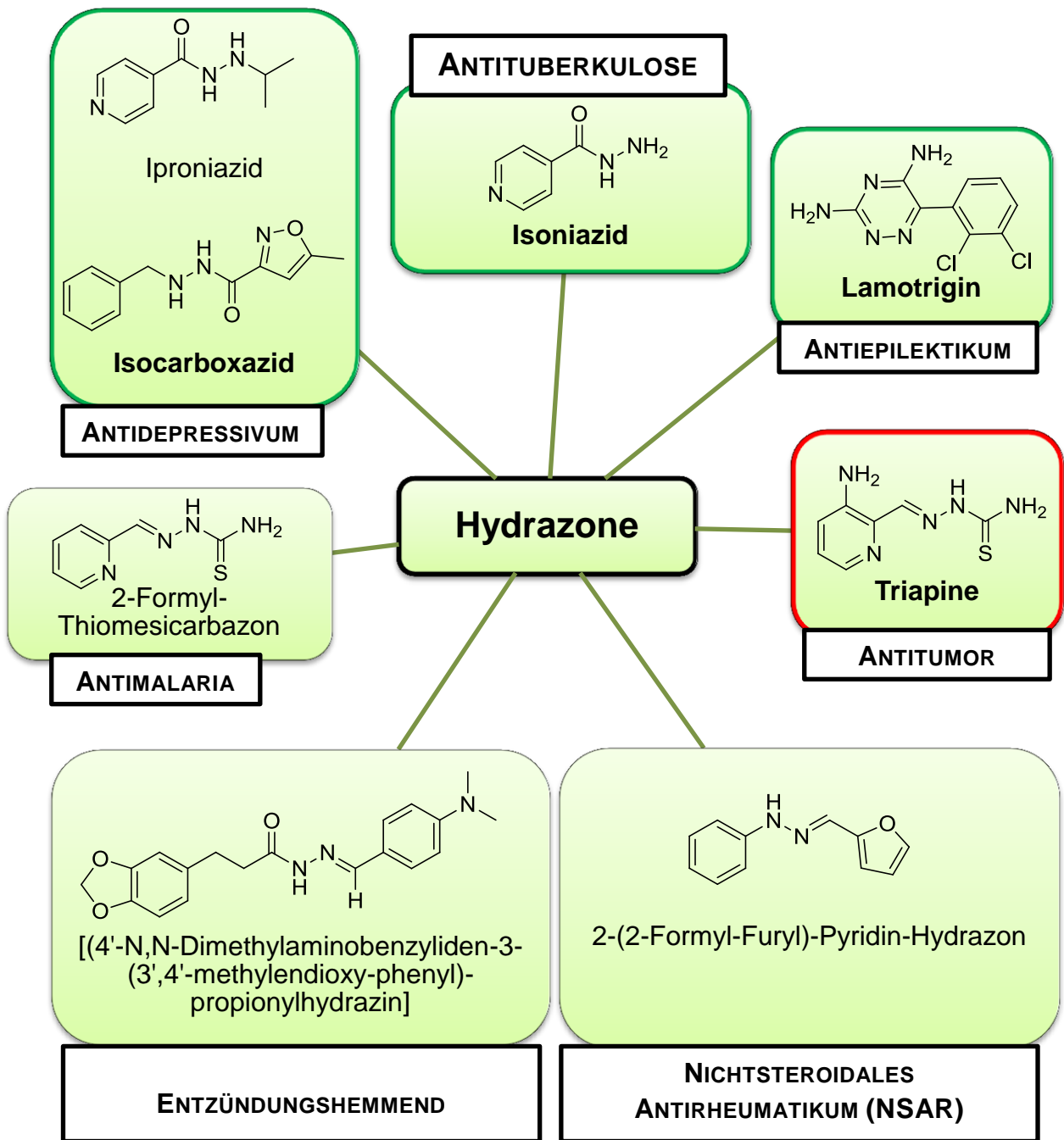


Abb. 1.2.5: Medizinische Anwendungsgebiete von Hydrazonderivaten.

In Abbildung 1.2.5 sind einige Beispiele für die medizinischen Einsatzgebiete von Hydrazonderivaten dargestellt. Die Klasse der Hydrazone hat in den letzten Jahrzehnten ein hohes Maß an biologischer Aktivität bewiesen. Im Folgenden werden einige Hydrazonderivate vorgestellt, deren medizinische Anwendbarkeit bereits nachgewiesen worden sind.

Das cyclische Hydrazonderivat Lamotrigin (siehe Abbildung 1.2.5), welches seit den 90er Jahren in den USA und in vielen Teilen Europas zugelassen ist, wird als Arzneistoff in der Therapie von Epilepsie genutzt. Darüber hinaus wird er aufgrund seiner stimmungsstabilisierenden Wirkung auch in der Behandlung von Depressionen und bipolaren Störungen eingesetzt.^[29]

Das 4-Pyridinderivat Isonicotinylhydrazin (Isoniazid) wurde bereits Anfang des 20. Jahrhunderts synthetisiert.^[30] Seine pharmakologische Wirkung als Antituberkulosemittel wurde allerdings erst in den frühen 1950er von der Firma Roche und anderen pharmazeutische Unternehmen nachgewiesen, als der Bedarf an neuen Tuberkulosemitteln aus historischen Gründen groß war.^[30]

Auch heute ist Isoniazid eins der meistverkauften Tuberkulosemedikamente und zählt neben Aspirin zu den Verbindungen, die die Welt am meisten verändert haben.

Das Isopropylderivat des Isoniazids, das Iproniazid, welches ursprünglich für die Medikation gegen Tuberkulose dargestellt wurde, wurde bis 1961 als Antidepressivum verabreicht. Es wurde später durch den Wirkstoff Isocarboxazid, welches unter dem Handelsnamen Marplan erhältlich ist, ersetzt.^[31] In Frankreich wird der Wirkstoff Iproniazid trotz der kontroversen Diskussion seiner Nebenwirkungen und Unverträglichkeit weiterhin verabreicht.

3-Aminopyridin-2-carbaldehydthiosemicarbazon (Triapine) befindet sich derzeit in der Phase 3 der klinischen Studien und wird als vielversprechendes Antitumorthapeutikum gehandelt.^[32]

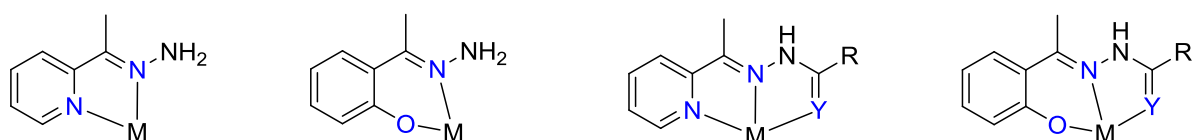
Bis heute sind unzählige Hydrazonderivate synthetisiert worden, deren Wirksamkeit an Hand von *in vitro*-Untersuchungen getestet werden.^[33]

2.3 Koordinationschemie der Hydrazone

Hydrazonderivate haben sich neben ihrer biologisch-medizinischen Bedeutung auch im Bereich der Koordinationschemie etabliert, nicht zuletzt seit der Entdeckung, dass viele pharmakologisch wirksame Hydrazonderivate in Form von Koordinationsverbindungen mit Übergangsmetallen eine höhere Wirksamkeit aufweisen.

Koordinationsverbindungen von Hydrazonen weisen in Abhängigkeit vom eingesetzten Metallkation und den eingesetzten Co-Liganden eine strukturelle Vielfalt auf. Aus diesem Aspekt heraus sind mehrzählige Hydrazone mit mehreren elektronenreichen Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefel-Donoratomen im Fokus dieser Untersuchungen. In der Literatur sind Beispiele für zweizähligen bis achtzähligen Hydrazonliganden bekannt. Die in dieser Arbeit untersuchten Liganden basieren auf Pyridin- oder Phenolderivaten (siehe Abbildung 1.2.6). Gerade mehrzählige Liganden auf Pyridin- oder Phenolbasis sind aufgrund ihrer koordinativen Eigenschaften in den vergangenen Jahren stark untersucht worden.

Im Fokus dieser Arbeit stehen Hydrazonderivate vom Typ $RC=NNH_2$ sowie $R-CO-NH-N=CR$ und ihre analogen Schwefelderivate $R-CS-NH-N=CR$, da diese in der Chemie sehr vielfältig eingesetzt werden können. Diese Liganden enthalten zusätzlich zum aromatischen Pyridinstickstoff bzw. dem Phenolsauerstoff und dem elektronenreichen Iminstickstoff ein weiteres Donoratom, bei dem es sich entweder um das Carbonylsauerstoff- oder das Schwefelatom handelt.



Y = S, O

Abb. 1.2.6: Koordination von zwei- und dreizähligen Hydrazonderivate an Metallatome.

Mehrzählige Hydrazonliganden werden seit Jahrzehnten auf Grund ihrer guten Koordinationsfähigkeit in der Komplexchemie der Übergangsmetalle intensiv

untersucht. Das koordinative Verhalten dieser Ligandenklasse konnte mit diversen Analytikmethoden wie IR-, UV-VIS- und Einkristallstrukturuntersuchungen näher aufgeklärt werden.^[3]

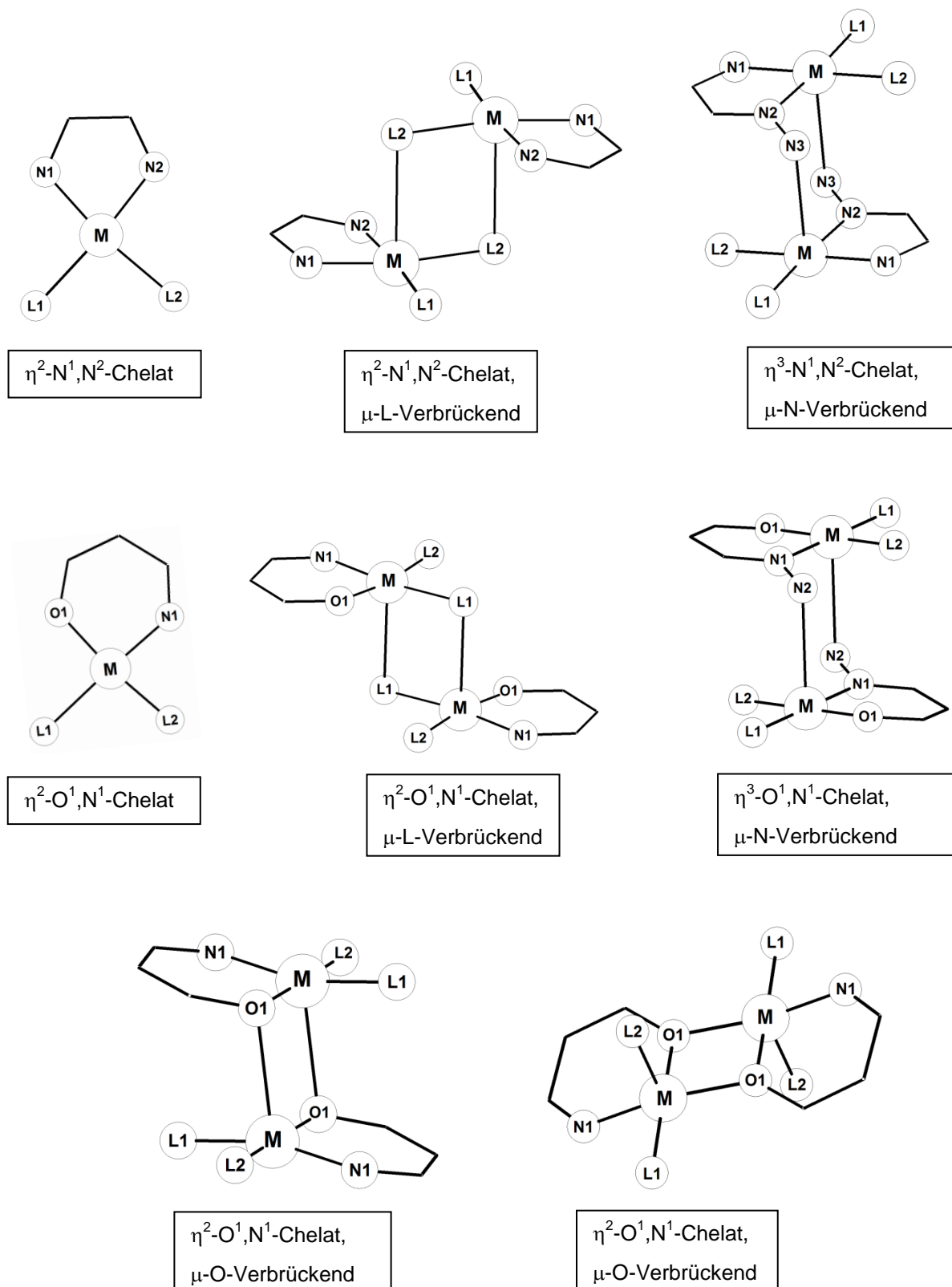


Abb. 1.2.7: Koordinationsmodi von zweizähligen Hydrazonliganden auf Pyridin- und Phenol-Basis.

Während die zweizähligen Liganden nur zwei Donoratome für die Koordination bereithalten, sind die 3-zähligen Liganden in der Lage, mehr als zwei Koordinationsstellen des Zentralatoms zu besetzen. Bei den zweizähligen Chelatliganden auf Pyridinbasis koordiniert der Ligand über den elektronenreicheren Iminstickstoff und den Pyridinstickstoff unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelatringes. Bei den Liganden auf Phenolbasis ist ein ähnliches Koordinationsverhalten wie bei den Pyridinderivaten zu sehen. Statt über den Pyridinstickstoff koordinieren die Verbindungen über den Hydroxylsauerstoff O¹ unter Ausbildung eines 6-gliedrigen Chelatringes (siehe Abbildung 1.2.6). Die aromatische Hydroxylgruppe liegt zudem in der deprotonierten Form vor und kann als verbrückendes Atom fungieren, wodurch dinukleare und polynukleare Verbindungen erhalten werden können.

Die dreizähligen Liganden besetzen mit Donoratomen wie Schwefel oder Sauerstoff eine weitere Koordinationsstelle am Metallkation, wobei zusätzliche fünfgliedrige Chelatringe ausgebildet werden. Dieser Chelateffekt hat zur Folge, dass die dreizähligen Liganden in den Koordinationsverbindungen eine höhere Stabilität aufweisen. Dabei können sowohl mono- als auch di- und polynukleare Verbindungen erhalten werden. In den di- und polynuklearen Verbindungen werden die Metallionen durch Co-Liganden (L) miteinander verknüpft. Bei den Co-Liganden handelt es sich in den meisten Fällen um Anionen wie Halogenide, Pseudohalogenide (Azide und Thiocyanate), Sulfat und Oxalat. Aber auch andere stickstoffhaltige Liganden wie Bipyridin können als Co-Liganden fungieren. In einigen seltenen Fällen kann der Ligand selbst auch verbrückend agieren. Das ist abhängig vom Substituenten an N³ und dem sterischen Anspruch, den diese verursachen.^[34]

2 Die Liganden

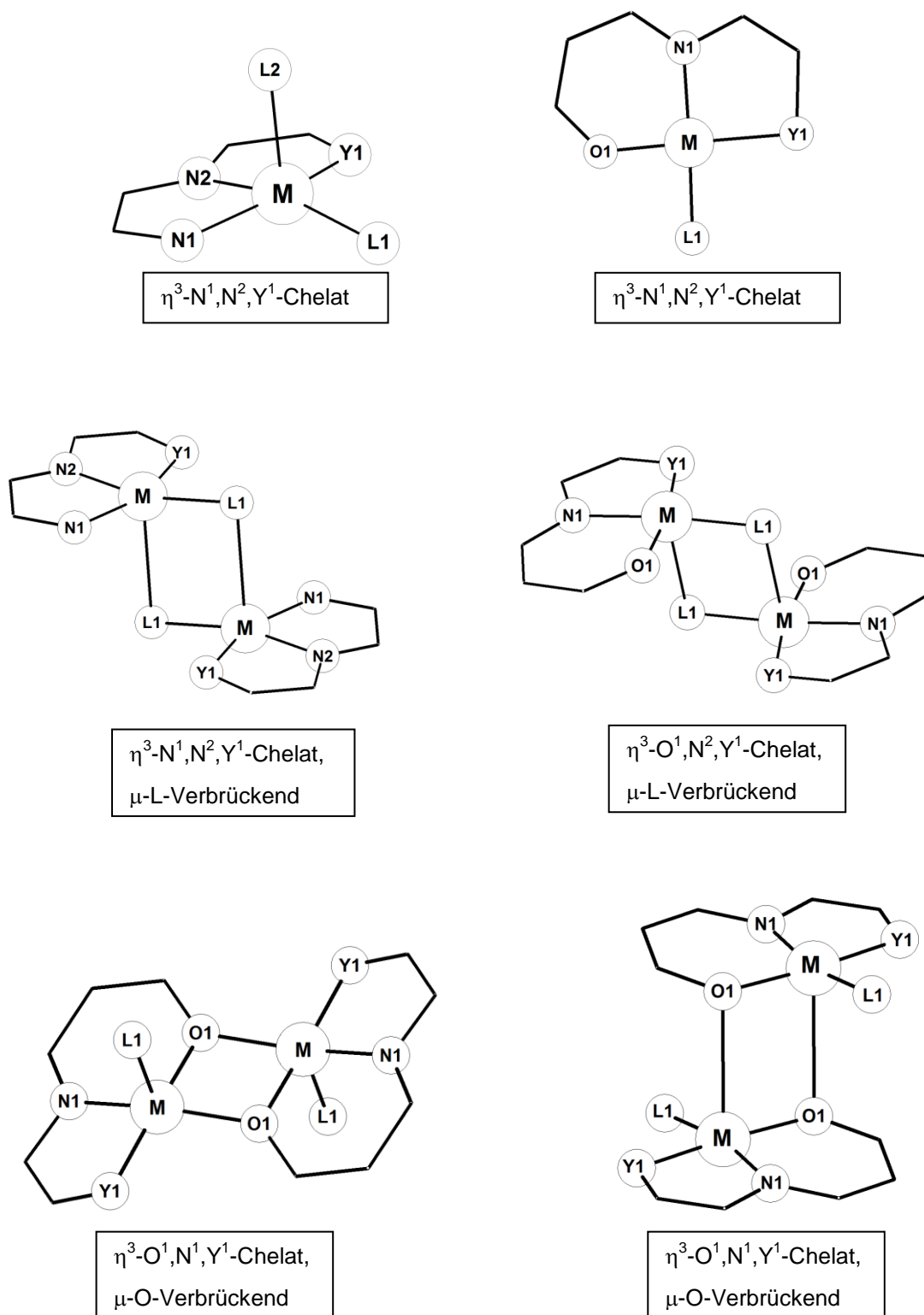


Abb. 1.2.8: Koordinationsmodi von dreizähligen Hydrazonliganden auf Pyridin- und Phenol-Basis.

KAPITEL II

MOTIVATION UND

AUFGABENSTELLUNG

1 Motivation

Die vorangegangenen Kapitel haben sowohl die Bedeutung von Kupfer als biologisch relevantem Übergangsmetall als auch von Hydrazonderivaten als pharmakologisch wirksame Stoffklasse, aber auch als wichtige Bausteine für die Koordinationschemie, gezeigt. In dieser Arbeit wurden Liganden untersucht, die sowohl auf Pyridin- als auch auf Phenolderivaten beruhen. Weiterhin enthielten sie als Donoratome Stickstoff, Sauerstoff und Schwefelatome, da diese Elemente Bestandteil vieler Liganden sind, die in den wichtigsten Kupferproteinen vorkommen.

Eine umfangreiche Literaturrecherche hat gezeigt, dass es eine Fülle von Hydrazonen und deren Koordinationsverbindungen gibt, die die oben aufgeführten Kriterien erfüllen.

Für die Wahl der Liganden, mit denen im Zuge der Doktorarbeit experimentiert werden sollte, mussten daher weitere Kriterien einbezogen werden, da die Möglichkeiten und die Auswahl an Liganden aus dem Pool der organischen Bausteine immens ist. Im Folgenden sind die Eigenschaften aufgezählt, die die Liganden erfüllen sollten, um als geeignete Kandidaten für weitere Untersuchungen zu gelten.

- Aromatische Grundgerüste auf Pyridin- oder Phenolbasis
- Elektronenreiche koordinationsfähige Atome (N, O, S)
- Zwei- bis dreizählige Chelatliganden
- Elektronenreiche Donoratome
- Leicht zugänglich, damit eine umweltfreundliche Darstellung möglich ist
- Gute und einfache Syntheserouten
- Wenige bis keine bekannten Koordinationsverbindungen mit Kupfer

Die in Abbildung 2.1.1. dargestellten Liganden zeichnen sich durch diese Eigenschaften aus. Zu den Liganden in Abbildung 2.1.1 wurde eine intensive Literaturrecherche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.1.1 eingetragen.

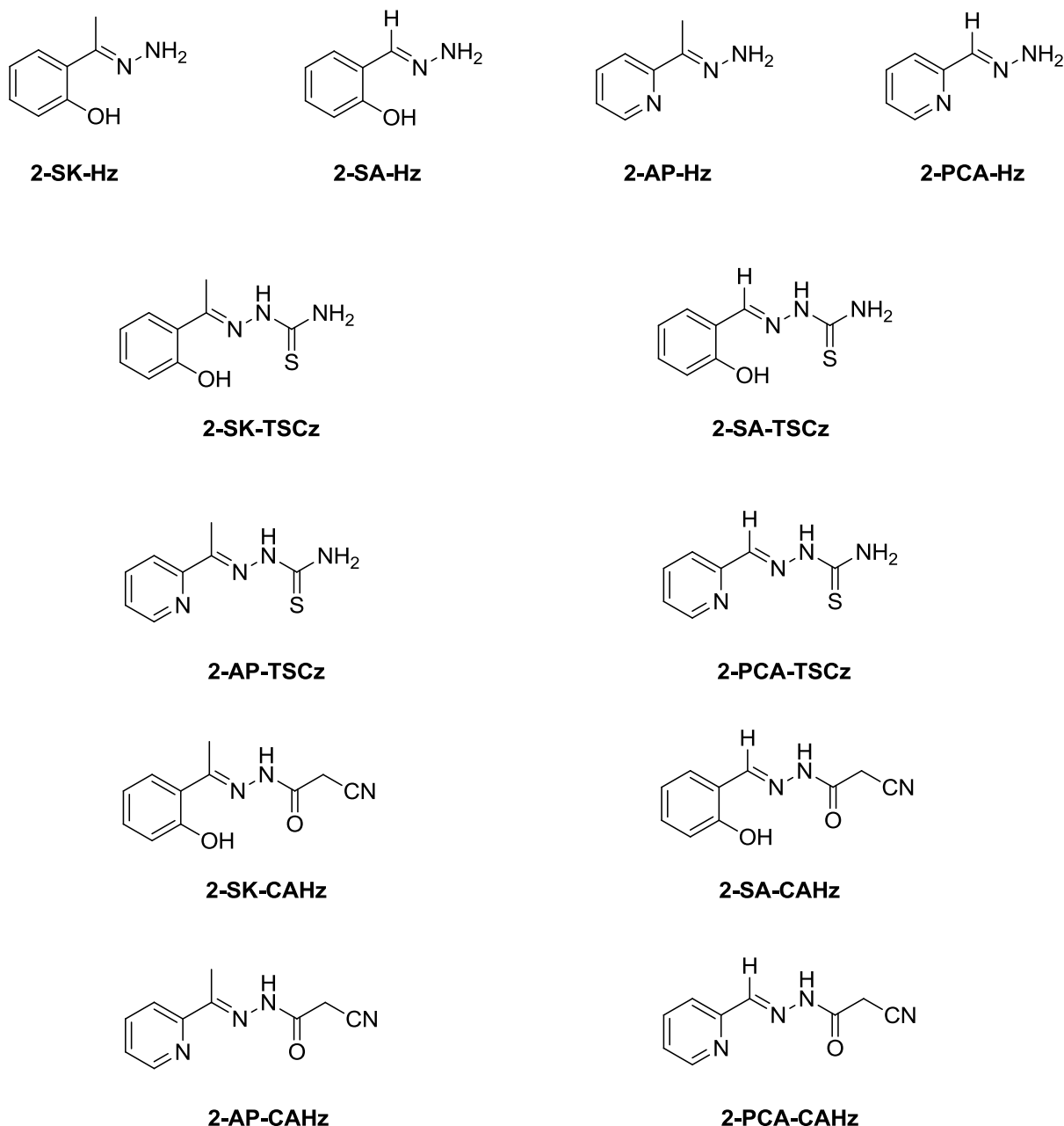


Abb. 2.1.1: Ligandenauswahl für weitere Untersuchungen im Zuge dieser Arbeit.

Tabelle 2.1.1 zeigt die in der chemischen Datenbank Scifinder eingetragenen Publikationen zu den oben abgebildeten Liganden und deren Koordinationsverbindungen und ihre Anwendungsgebiete. Die Tabelle verdeutlicht, dass die Anzahl der Kristallstrukturen, die es zu den einzelnen Ligandenklassen gibt, nicht mit der Anzahl der als amorphe Feststoffe isolierten Verbindungen korreliert. Dabei ist gerade die Kenntnis der Kristallstrukturen wichtig für die Voraussagen der Wirksamkeit oder Reaktivität von Koordinationsverbindungen. Weiterhin fällt auf, dass die Aldehydderivate im Vergleich zu den Ketonderivaten eine höhere Anzahl an

Verbindungen aufweisen. Dies liegt möglicherweise daran, dass die Aldehydderivate eine bessere Löslichkeit in den gängigen organischen Lösemitteln wie Methanol, Ethanol, Acetonitril und THF aufweisen.

Tab. 2.1.1: Bekannte Übergangsmetallkomplexe mit ausgewählten Hydrazonderivaten.

Ligand	Komplexe		Kristallstrukturen	
	ÜM _{gesamt}	Cu	ÜM _{gesamt}	Cu
2-SK-Hz	13	1		
2-SA-Hz	100	3	2	
2-AP-Hz	74	21	6	3
2-PCA-Hz	14	0	1	
2-SK-TSCz	100	9	9	
2-SA-TSCz	556	99	54	8
2-AP-TSCz	209	8	42	1
2-PCA-TSCz	412	175	76	44
2-SK-CAHz				
2-SA-CAHz	55	16		
2-AP-CAHz				
2-PCA-CAHz				

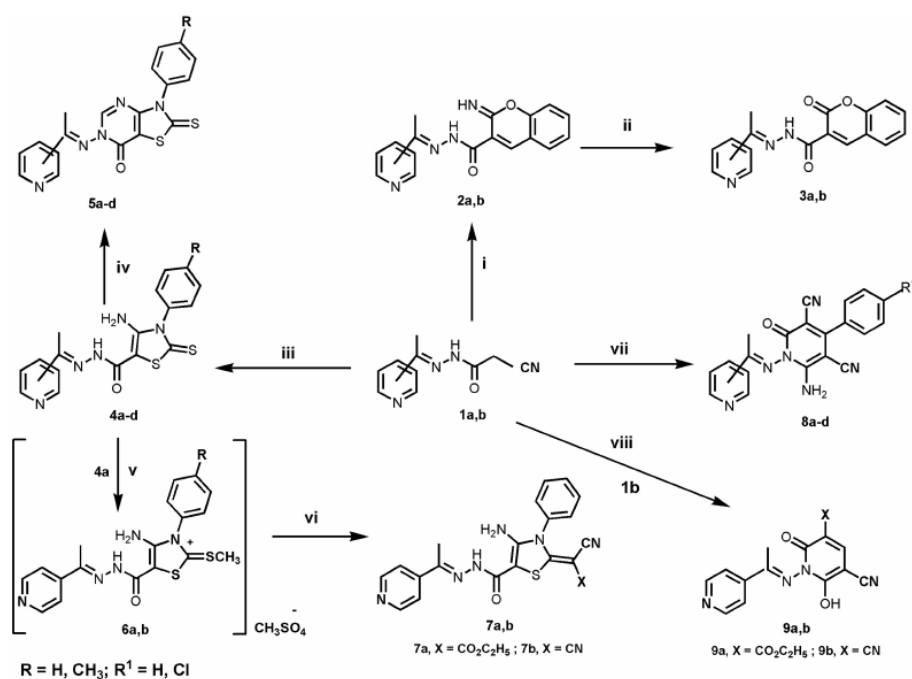
Die zweizähligen Liganden weisen eine strukturelle Ähnlichkeit zu dem in Kapitel 1 vorgestellten Isoniazid und Iproniazid auf. Sie sind noch wenig untersucht. In der Strukturdatenbank SciFinder[®] sind Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen eingetragen, allerdings sind nur wenige Kristallstrukturen veröffentlicht.^[1-4]

Die TSCz-Liganden sind literaturbekannte Verbindungen, mit denen es schon einige Koordinationsverbindungen gibt.^[5-8]

Die TSCz-Derivate besitzen drei Donoratome und sind damit in der Lage drei Koordinationsstellen der Metallkationen unter Ausbildung von fünfgliedrigen Chelatringen auszubilden. Dies macht den Liganden zu einem sehr guten Koordinationspartner für Übergangsmetalle. Die Schwefel- und Stickstoffatome gehören nach dem HSAB-Prinzip zu den eher „weichen“ Donoratomen. Die Reaktion mit relativ weichen

Übergangsmetallkationen wie Cu(II) sollte demnach zu stabilen Verbindungen führen. An Hand des Liganden 2-Pyridincarbaldehydthiosemicarbazon (2-PCA-TSCz) konnte dies auch bewiesen werden. Im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen besitzt der *N,N,S*-Ligand eine hohe Affinität zu Cu(II) und bildet sehr robuste, schwerlösliche Verbindungen.

Eine Ligandenklasse, die besonders auffiel, waren die Derivate des Cyanoacetohydrazid (CAHz). In der Koordinationschemie können diese als dreizähliger Chelatligand reagieren unter der Ausbildung von mononuklearen und polynuklearen Koordinationsverbindungen. In 2011 und 2012 wurden zwar die Kristallstrukturen der Liganden 2-AP-CAHz und 2-SK-CAHz veröffentlicht, Koordinationsverbindungen der CAHz-Derivate sind allerdings noch nicht bekannt.^[9,10]



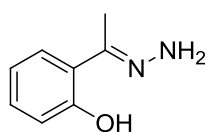
Reagents: (i) salicylaldehyde/piperidine; (ii) HCl/C₂H₅OH; (iii) ArNCS/S,TEA; (iv) triethylorthoformate/acetic anhydride; (v) (CH₃)₂SO₄; (vi) NC-CH₂-X/TEA; (vii) ArCH=C(CN)₂/piperidine; (viii) H₃C₂OCH=C(X)CO₂C₂H₅/K₂CO₃.

Abb. 2.1.2: Mögliche Produkte mit CAHz als Edukt.^[11]

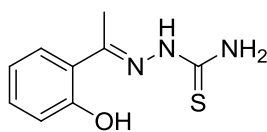
In der organischen Chemie werden CAHz-Derivate auf Pyridin-Basis zur Darstellung von Azaverbindungen wie Pyrazole, Tri- und Tetrazole sowie zur Darstellung von heteroaromatischen Verbindungen, wie sie in Abbildung 2.1.2 zu sehen sind, eingesetzt.^[12]

2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

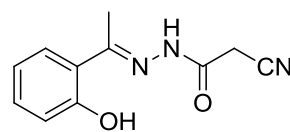
Das Ziel dieser Arbeit war es, neue Koordinationsverbindungen von Kupfer mit diversen Hyrazonderivaten darzustellen. Die Verbindungen sollen als biomimetische Versuchsmodelle dienen. In dieser Arbeit wird der Fokus auf die Liganden der Ketonderivate gelegt, vor allem auf die noch recht unbekannten Liganden 2-SK-CAHz und 2-AP-CAHz. Zusätzlich ist das Ziel dieser Arbeit, literaturbekannte Koordinationsverbindungen zu reproduzieren und von diesen mit Hilfe verschiedener Kristallisationsmethoden Einkristalle für die strukturelle Aufklärung zu erhalten.



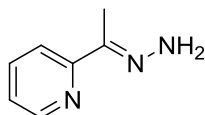
2-Salicylketon-Hydraxon
2-SK-Hz



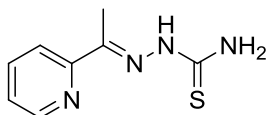
2-Salicylketon-Thiosemicarbazon
2-SK-TSCz



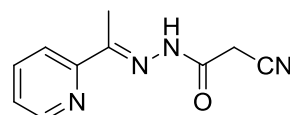
2-Salicylketon-Cyanoacetohydraxon
2-SK-CAHz



2-Acetylpyridin-Hydraxon
2-AP-Hz



2-Acetylpyridin-Thiosemicarbazon
2-AP-TSCz



2-Acetylpyridin-Cyanoacetohydraxon
2-AP-CAHz

KAPITEL III

ERGEBNISSE

UND

DISKUSSION

1 Synthese der Liganden

Die in der vorliegenden Arbeit benutzen organischen Grundgerüste gehören zur Klasse der Hydrazone ($R_2C=NNHR$). Zur Synthese der Liganden wurden die Hydrazinderivate in Methanol oder Ethanol suspendiert und tropfenweise mit der äquimolaren Menge des Ketonderivates im selben Lösemittel versetzt. Die auf diese Weise synthetisierten Liganden sind in Abbildung 3.1.1 zu sehen und werden in den folgenden Kapiteln mit **HL¹** bis **HL⁶** bezeichnet.

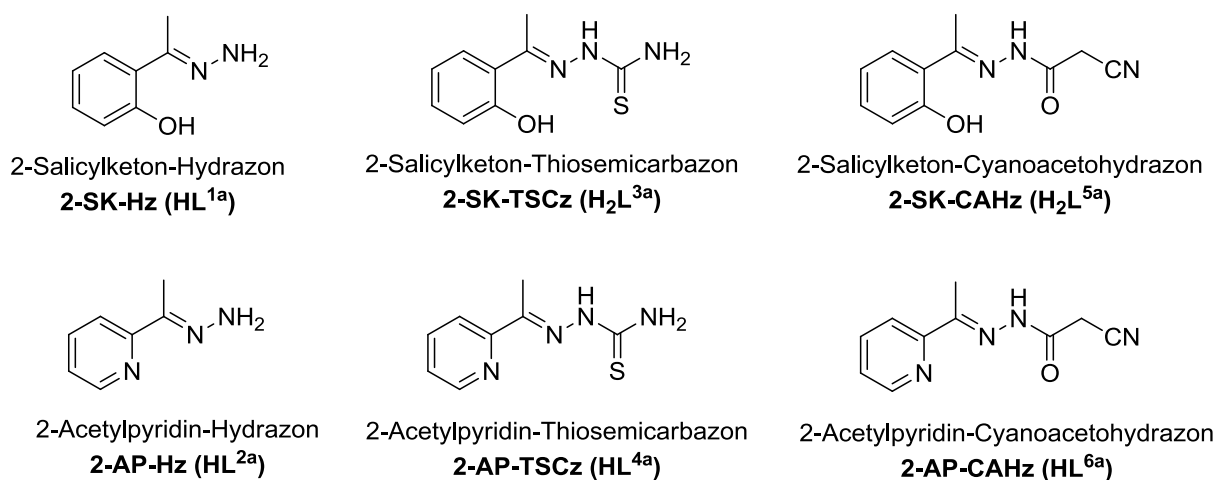


Abb. 3.1.1: Schematische Darstellung der Liganden **HL^{1a}** bis **HL^{6a}**.

Tab. 3.1.1: Dargestellte Liganden auf Pyridin- und Phenolbasis; Ausbeuten und Farben.

Ligand	X/Y	R ¹	R ²	Ausbeute [%]	Farbe
2-SK-Hz (HL^{1a})	N/-	-CH ₃	-H	95	leicht gelb
2-AP-HZ (HL^{2a})	N/-	-CH ₃	-H	90	leicht gelb
2-SK-TSCz (H₂L^{3a})	C/OH	-CH ₃	TSCz	71	leicht gelb
2-AP-TSCz (HL^{4a})	N/-	-CH ₃	TSCz	92	leicht gelb
2-SK-CAHz (H₂L^{5a})	C/OH	-CH ₃	CAHz	75	farblos
2-AP-CAHz (HL^{6a})	N/-	-CH ₃	CAHz	89	farblos

Die Darstellung der Liganden erfolgt ohne großen Aufwand und in hohen Ausbeuten. Dadurch können größere Mengen der Liganden einfach erhalten werden. Ausnahmen und zu beachtende Synthesewege werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

Der zweizählige *O,N*-Ligand **2-SK-Hz** (**HL^{1a}**) und der *N,N*-Ligand **2-AP-Hz** (**HL^{2a}**) wurden nach der einer ähnlichen Synthesevorschrift wie die von M. A. Soares *et al.* hergestellt.^[1] Die Synthese verläuft bei der Wahl der geeigneten Reaktionsbedingungen glatt mit sehr hohen Ausbeuten. Ein wichtiger Schritt in der Synthese dieses Liganden ist die Reihenfolge der Zugabe der Edukte. Wird das Keton vorlegt und dann tropfenweise mit dem Hydrazinhydrat versetzt, entsteht zwar das gewünschte Produkt, allerdings in geringeren Ausbeuten. Als Nebenprodukt konnte die literaturbekannte Ketazin-Verbindung (siehe Abbildung 3.1.3) isoliert werden.

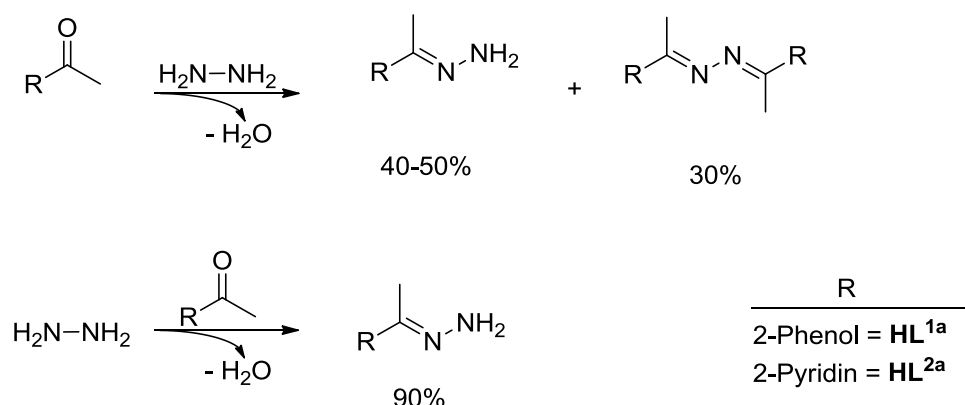


Abb. 3.1.3: Kondensationsreaktionen von 2-Acetylpyridin und 2-Salicylketon mit Hydrazinhydrat.

Unter Beachtung der Reihenfolge der Eduktzugabe, kann diese Nebenreaktion verhindert werden. Die Verbindungen sind im Trockenzustand recht beständig. Für eine längere Lagerung müssen diese in dunklen, trockenen Gefäßen gelagert werden, da sie sich sonst photochemisch und wahrscheinlich unter Sauerstoffkatalyse in die Ketazinverbindungen umlagern. Dies ist an der langsamen Gelbfärbung des weißen Feststoffes zu erkennen, die im Verlauf der Zeit immer intensiver wird.

Die dreizähligen TSCz-O,N,S- und -N,N,S-Chelatligand **H₂L^{3a}** und **HL^{4a}** sind ebenfalls literaturbekannte Verbindungen und wurden nach der Synthesevorschrift von Souza *et al.* dargestellt.^[2]

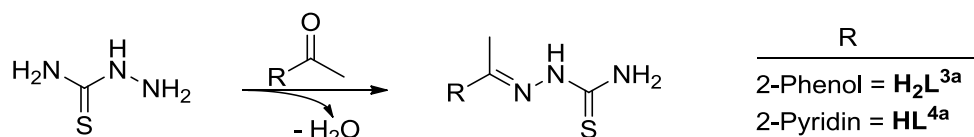


Abb. 3.1.4: Kondensationsreaktion von Pyridin- und Salicylketonderivaten mit Thiosemicarbazon.

Die säurekatalysierte Reaktion wird in methanolischer Lösung unter Zugabe von Eisessig durchgeführt. Die ausfallenden weißlich-gelben Niederschläge können nach dem Trocknen in Methanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet werden. Der Ligand ist recht stabil an der Luft. Nach längerem Stehen im offenen Behälter zieht die Verbindung Wasser aus der Atmosphäre und die gelbe Farbe nimmt an Intensität zu. Gründe dafür könnten eine Hydrolyse oder ein Zerfall der Verbindung sein. Der weißlich-gelbe Feststoff ist löslich in den gängigen Lösemitteln. Besonders gut löst er sich in Methanol, Ethanol, DMF und Acetonitril.

Die CAHz-Liganden **HL^{6a}** und **H₂L^{5a}** konnten aus einer säurekatalysierten Reaktion von 2-Acetylpyridin und CAHz in alkoholischer Lösung mit hohen Ausbeuten dargestellt werden.

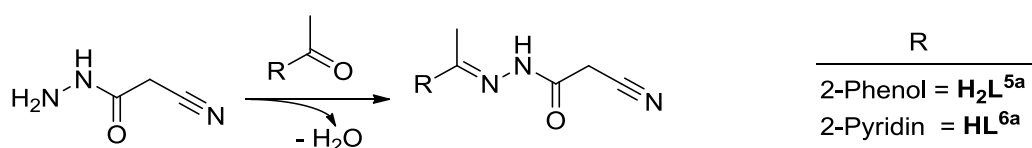


Abb. 3.1.5: Kondensationsreaktion von Pyridin- und Salicylketonderivaten mit Cyanoacetohydrazid.

HL^{6a} und **H₂L^{5a}** sind sehr stabil an der Luft und können über einen langen Zeitraum gelagert werden. Die Liganden sind noch wenig untersucht. In der Chemiedatenbank Scifinder gibt es bislang keine veröffentlichten Koordinationsverbindungen mit **HL^{6a}** und **H₂L^{5a}**.^[3] Ein Umstand, der sich eher durch den Mangel an Interesse erklären lässt, denn die Cyanoacetohydrazone sind nicht nur günstig in der Anschaffung und einfach in der Synthese, sondern auch überaus reaktionsfreudige Liganden in der Koordinationschemie und daher von nicht unwesentlicher Bedeutung.

2 Reaktionen von 2-Salicylketon-Hydrazon HL^{1a} mit Cu(II) -Salzen

Der zweizählige Ligand 2-SK-Hz (HL^{1a}) sollte sich sehr gut für die Reaktion mit Kupfersalzen eignen. Die Umsetzung des Liganden mit diversen Kupfersalzen lieferte jedoch bislang keine Koordinationsverbindungen. Grund dafür ist die Kupfer-katalysierte Zersetzung des Liganden in protischen Lösungsmitteln wie MeOH und EtOH.

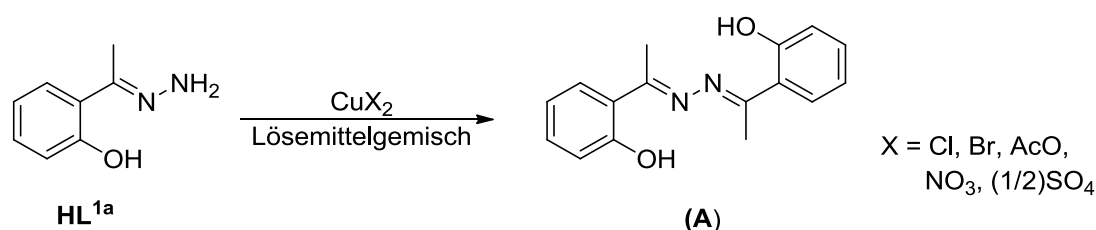


Abb. 3.2.1: Reaktion von HL^{1a} mit Cu(II) -Salzen zum Salicylketon-Ketazin (**A**).

HL^{1a} ist in H_2O unlöslich, weist allerdings eine sehr gute Löslichkeit in den Lösungsmitteln MeOH, THF und DMSO auf. Wird der Ligand in diesem Lösungsmittel gelöst und mit einer alkoholischen beziehungsweise wässrigen Lösung des Cu(II) -Salzes versetzt, so kann nach nur kurzer Zeit ein gelber Niederschlag beobachtet werden. Nach dem Abfiltrieren dieser ersten Fraktion konnten gelbe nadelförmige Kristalle isoliert werden, deren Qualität sich für die Röntgenstrukturanalyse eigneten. Die Einkristall- und Pulver-Analyse zeigen, dass es sich bei dem gelben Feststoff um die literaturbekannte Ketazinverbindung des Salicylketons handelt (siehe Abbildung 3.2.2). Dieser Fund erklärt den Mangel an Koordinationsverbindungen mit dem zweizähligen Liganden HL^{1a} , da die meisten Koordinationsverbindungen von Hydrazonen in protischen Lösungen wie MeOH und EtOH dargestellt werden. Grund dafür ist die gute Löslichkeit der Metallsalze im alkoholischen oder wässrigen Milieu. Die katalytische Zersetzung von HL^{1a} zum Ketazin (**A**) wurde 1955 schon von G. Lock *et al.* durch Erhitzen von HL^{1a} mit Natriumcarbonat in wässrig-alkoholischer Lösung beschrieben.^[4] Die oben beschriebene Zersetzung mittels Cu(II) -Ionen ist eine schnelle und einfache Methode, die das Ketazin (**A**) ohne großen Aufwand und in kristalliner Form liefert. Das Produkt kann anschließend leicht mit Wasser oder Alkoholen vom Kupfersalz

befreit und nach dem Trocknen direkt verwendet werden. Das Pulverdiffraktogramm in Abb. 3.2.2 belegt die Reinheit der Verbindungen.

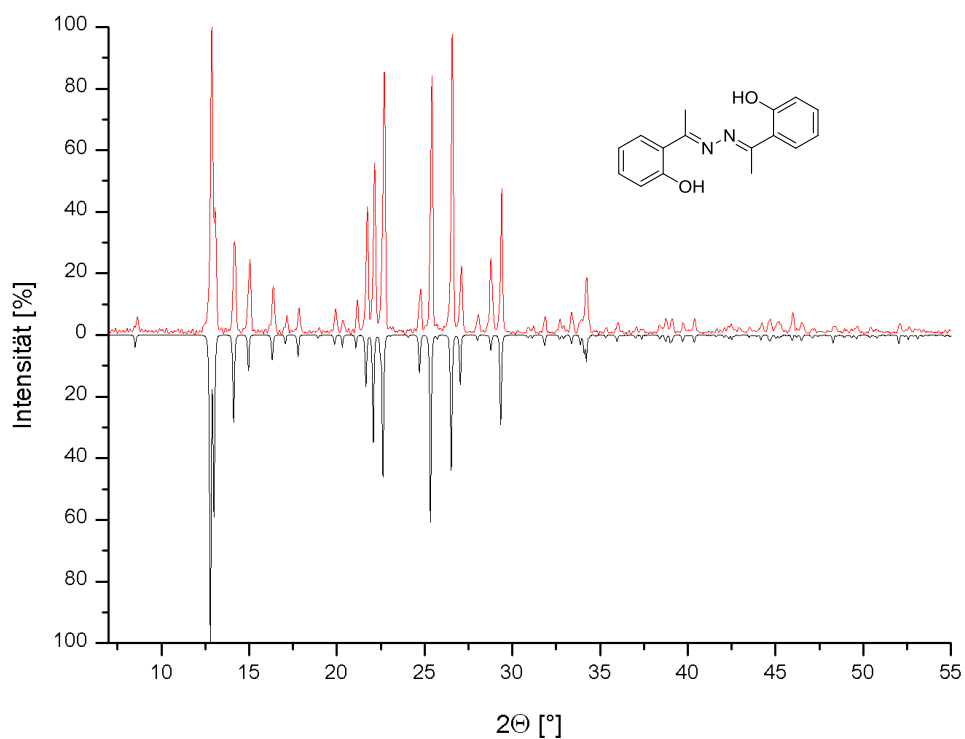


Abb. 3.2.2: Pulverdiffraktogramm der errechneten Daten aus der Kristallstruktur der Ketazinverbindung $C_{16}H_{16}N_2O_2$ (unten) im Vergleich mit dem des isolierten gelben Feststoffes (oben).

3 Reaktionen von 2-Acetylpyridin-Hydrazon HL^{2a} mit Cu(II) -Salzen

Die Umsetzung von HL^{2a} mit diversen Kupfersalzen in verschiedenen Lösemitteln liefert eine Fülle an neuen Koordinationsverbindungen. Wird der Ligand unter Rühren mit einer alkoholischen oder wässrigen Lösung der Cu(II) -Salze versetzt, so fällt nach einiger Zeit ein kristalliner grüner Feststoff aus. Die Reaktionen finden in einem pH-Bereich von 5 bis 7 statt. Bei kleineren pH-Werten konnte bislang keine Koordination des Liganden an das Metallkation beobachtet werden, da der Pyridinstickstoff unter Ausbildung eines Pyridiniumsalzes protoniert wird. Da gerade das freie Elektronenpaar am Pyridinstickstoff für die Ausbildung einer Koordinationsbindung zum Metallkation notwendig ist, verliert der zweizählige Ligand somit seine chelatisierenden Eigenschaften (siehe Kap. I, Abs. 1.2.3). Zusätzlich wird die freie Koordinationsstelle am N2 sterisch und elektrostatisch abgeschirmt, dadurch wird eine Koordination an das Zentralteilchen nur schwer zugänglich.

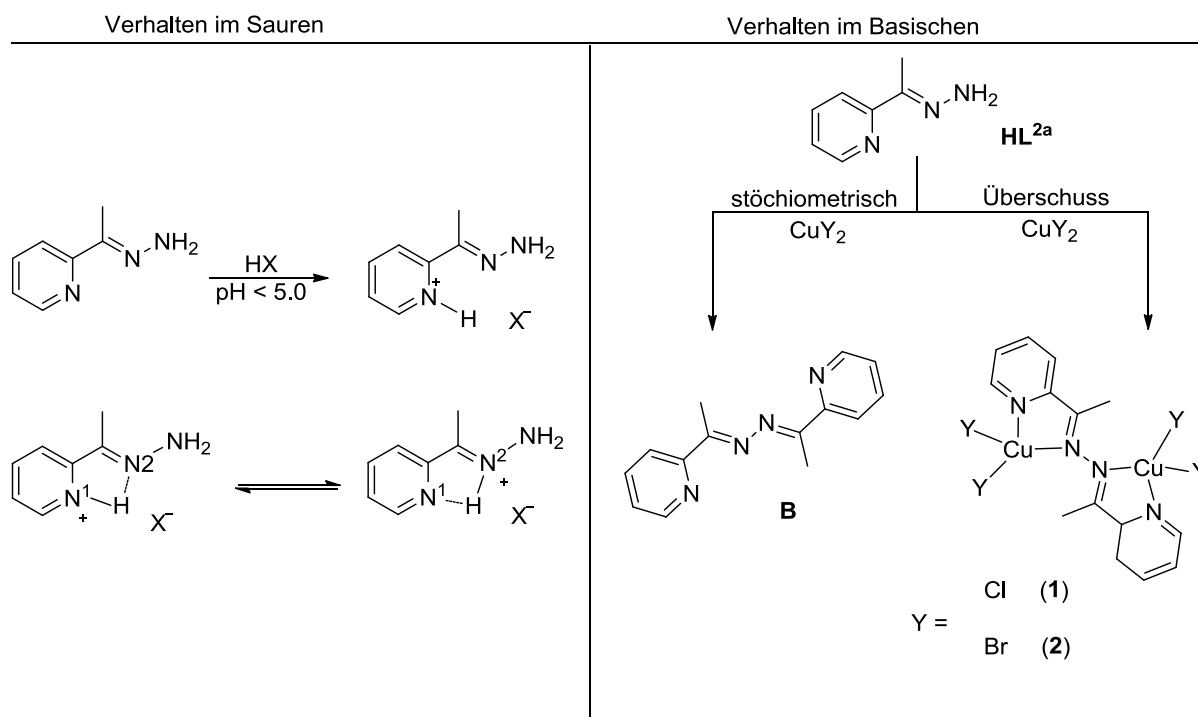


Abb. 3.3.1: Verhalten von HL^{2a} im Sauren und im Basischen.

Im basischen Milieu konnten bislang noch keine Koordinationsverbindungen für **HL^{2a}** isoliert werden. Grund dafür ist die schnelle Hydrolyse des Hydrazonliganden unter den angegebenen Reaktionsbedingungen. Wird **HL^{2a}** mit stöchiometrischen Mengen von Kupferhalogeniden umgesetzt, so kann das 2-Acetylpyridin-Ketazin (**B**) isoliert werden. Für die Umsetzung von **HL^{2a}** mit einem Überschuss an Kupferhalogeniden können die literaturbekannten dinuklearen Koordinationsverbindungen [Cu₂(pmk)Cl₄] (**1**) und [Cu₂(pmk)Br₄] (**2**) isoliert werden (siehe Abbildung 3.3.1).^[5]

Koordinationsverbindungen mit **HL^{2a}** lassen sich unter Beachtung des pH-Wertes leicht darstellen. Die Züchtung geeigneter Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse erfordert allerdings in Abhängigkeit der eingesetzten Anionen unterschiedliche Darstellungsmethoden.

Tab. 3.3.1: Isolierte Komplexe mit **HL^{2a}** und die Wahl der Kristallisationsmethode.

Verbindung	Kristallisationsmethode	Lösemittel	Farbe
[Cu(HL ^{2a})Cl ₂] (3)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Methanol	Grün
[Cu(HL ^{2a})Br ₂] (4)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Methanol	Braun
[Cu(HL ^{2a})(H ₂ O) ₂ (SO ₄)] (5)	Isothermes Verdampfen Ohne Rühren	Wasser/ Methanol	Grün
[Cu(HL ^{2a})ox] (6)	Überschichtung Anionen-Austausch	Wasser/ Methanol	Blau
[Cu(HL ^{2a})(SCN) ₂] (7)	Überschichtung Anionen-Austausch	Wasser/ Methanol	Grün

Die Verbindungen (**3**) bis (**5**) konnten durch die direkte Umsetzung von CuCl₂, CuBr₂ oder CuSO₄ mit **HL^{2a}** in methanolischer Lösung bei pH = 6 dargestellt werden. Die Kristallisationsmethode, die sich für die Verbindungen (**3**) bis (**5**) als geeignet darstellte, ist das isotherme Verdampfen im Becherglas.

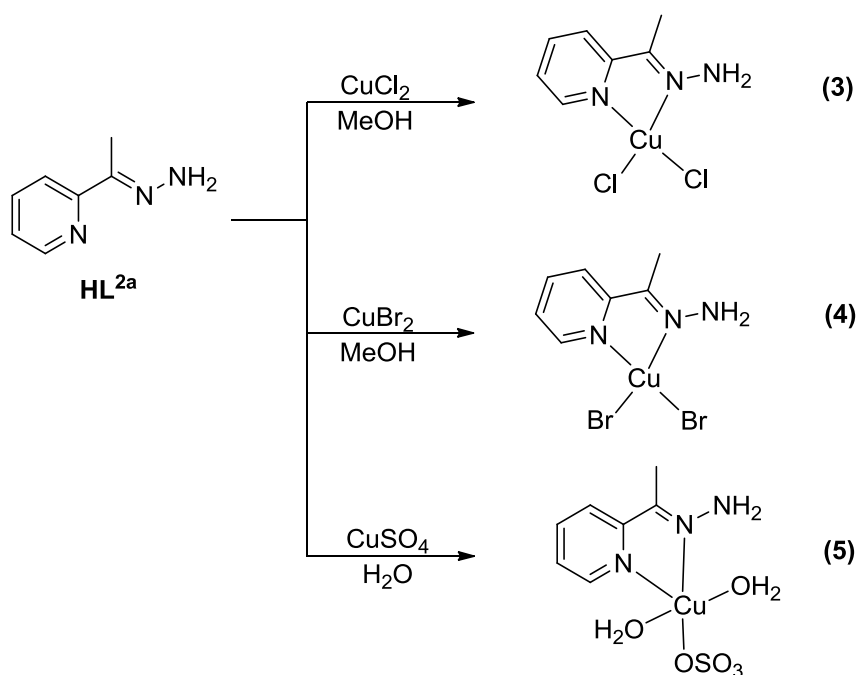


Abb. 3.3.2: Darstellung der Verbindungen (3) bis (5).

Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle dieser Verbindungen konnten nach mehrmaligem Filtrieren und Entfernen der ausfallenden grünen kristallinen Niederschläge aus der Mutterlauge erhalten werden. Das Entfernen der grünen Feststoffe ist erforderlich, da die in der Lösung befindlichen Partikel das Kristallwachstum stören. Die Züchtung von Kristallen ohne das Entfernen der amorphen Pulver lieferte Kristalle, die verwachsen waren oder Einschlüsse aufwiesen.

Die Verbindungen **(6)** und **(7)** wurden aufgrund der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Cu(II)-Salze durch Anionenaustauschreaktionen dargestellt. Dazu wurde eine wässrige Ammoniumsalz-Lösung der Anionen mit einer methanolischen Lösung der Cu(II)-HL^{2a}-Mischung überschichtet. Das Tetrafluoroborat ist nach der Klassifizierung ein schwach koordinierendes Anion und lässt sich leicht gegen stärker koordinierende Anionen austauschen.^[6] Durch die langsame Diffusion der Lösungen ineinander entstanden nach einigen Tagen bis Wochen Kristalle, deren Qualitäten für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

3 Reaktionen von 2-Acetylpyridin-Hydrazon mit Cu(II)-Salzen

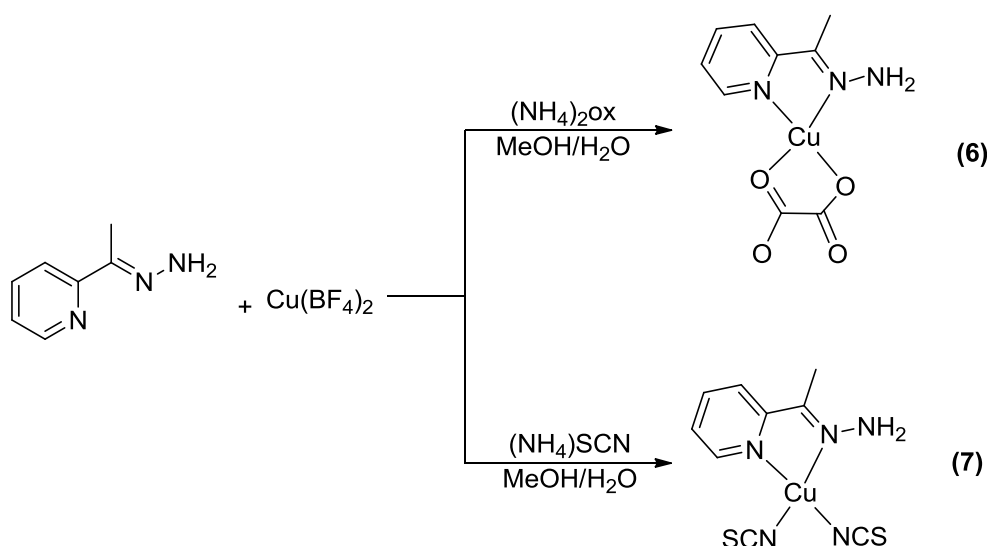


Abb. 3.3.3: Darstellung der Verbindungen (6) und (7).

Die Anionenaustauschreaktion eignet sich sehr gut für die Darstellung von Kupfer-Oxalat-Verbindungen. Koordinationsverbindungen mit Cu(II) und Oxalat als Anionen mit diversen Liganden sind weitgehend bekannt. Kristallstrukturen von Kupfer-Oxalatverbindungen sind eher rar. Grund dafür ist die Schwerlöslichkeit von Cu-Ox-Verbindungen. In der organischen CCDC-Datenbank sind 531 bekannte Kristallstrukturen von Cu(II) mit Oxalat als Co-Ligand eingetragen. Davon sind allerdings nur 29 Cu-Hydrazon-Komplexe und nur drei Verbindungen mit dem Liganden **HL**^{2a}. Die literaturbekannten Cu-**HL**^{2a}-Oxalat-Komplexe wurden als Zersetzungs- bzw. Hydrolyseprodukte von hydrolytisch instabilen Hydrazon-Liganden erhalten (siehe Abbildung 3.3.4).^[7]

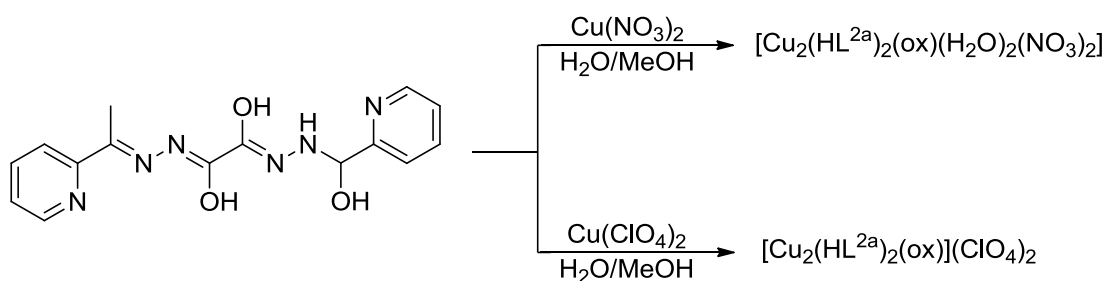


Abb. 3.3.4: Literaturbekannte Darstellung von Cu(II) Verbindungen mit **HL**^{2a} über labile Hydrazoneverbindungen.^[7]

4 Reaktionen von 2-Salicylketon-Thiosemicarbazon mit Cu(II)-Salzen

4.1 Reaktionen von H_2L^{3a} in Gegenwart von Cu(II)-Salzen bei pH = 1-7

Die Reaktion von Salicylketonderivaten des Thiosemicarbazons 2-SK-TSCz (H_2L^{3a}) mit Metallsalzen erfordert die Deprotonierung des Phenolsauerstoffs. Die direkte Umsetzung von H_2L^{3a} bei kleinen pH-Werten ($\text{pH} < 5$) lieferte nach isothermem Verdampfen der Reaktionslösung nur Kristalle der Reaktionspartner.

Durch Einstellen des pH-Wertes auf 5,5 - 7 können eine Vielzahl an Koordinationsverbindungen mit zweiwertigen Kupfersalzen in der amorphen Pulverform isoliert werden. In diesem pH-Bereich reagiert der Ligand schon bei Zugabe der entsprechenden Kupfersalze. Dies verdeutlicht die Affinität des Liganden.

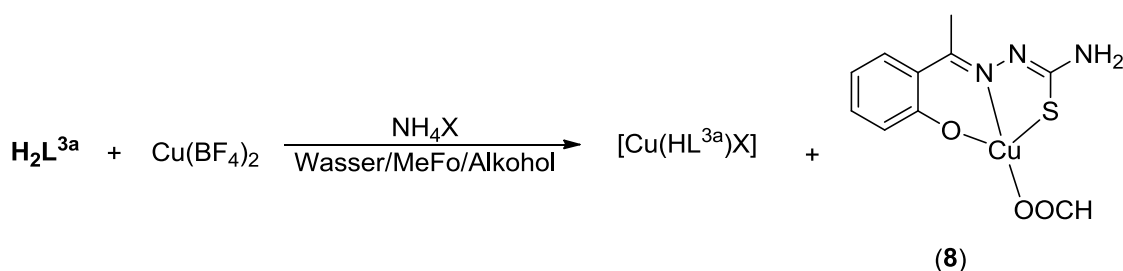


Abb. 3.4.1: Produkte für Reaktion von H_2L^{3a} mit Cu(II)-Salzen über die Überschichtungsmethode.

Für die Kristallisationsversuche wurde die Anionenaustauschreaktion herangezogen. Bei der direkten Überschichtung der wässrigen Ammoniumsalz-Lösung mit der Cu(II)-Liganden-Lösung entstanden bereits bei Zugabe weniger Tropfen an der Phasengrenze grüne und blaue Niederschläge.

Die grünen Komplexe waren zum Teil mit blauen Kupfersalzen verunreinigt. Mit Cl^- , Br^- , NO_3^- konnten die Niederschläge durch mehrmaliges Waschen mit Wasser gereinigt werden.

Für die schwerer löslichen Salze mit HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} und $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ war die Aufreinigung recht umständlich. Für diese Anionen eignet sich die Diffusionsmethode im H-Rohr. Das Ausfallen der zweiwertigen Kupfersalze zeigt, dass $\text{Cu(II)-H}_2\text{L}^{3a}$ keine stabile Vorstufe darstellt.

Um die direkte Vermischung der beiden Reaktionslösungen zu verhindern, wird die wässrige Ammoniumsalzlösung mit einer Methylformiatschicht überzogen. Die Methylformiatschicht ist essentiell für die Kristallisationsgeschwindigkeit. Die kleine Grenzfläche verhindert das sofortige Vermischen der Reaktionspartner. Die Methylformiatschicht dient quasi als Trennmembran, durch die die Cu(II)-Salze bzw. die Anionen diffundieren müssen. Dadurch erfolgt das Vermischen der beiden Reaktionspartner sehr langsam. Gerade die Zeit ist ein wichtiger Faktor bei der Kristallisation. Ein Problem, welches bei dieser Kristallisationsroute entsteht, ist die Hydrolyse von Methylformiat zu Ameisensäure. Die konjugierte Base stellt als Formiat ein Konkurrenzanion da. So konnte bei allen Überschichtungsreaktionen der eingesetzten Cu(II)-Salze die Verbindung (**8**) in Form schwarzer Kristalle isoliert werden.

Für die Reaktion von $(\text{NH}_4)\text{Ac}$ mit H_2L^{3a} und $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ nach der Überschichtungsmethode konnten neben Kristallen der Verbindung (**8**) auch die Verbindung (**9**) isoliert werden.

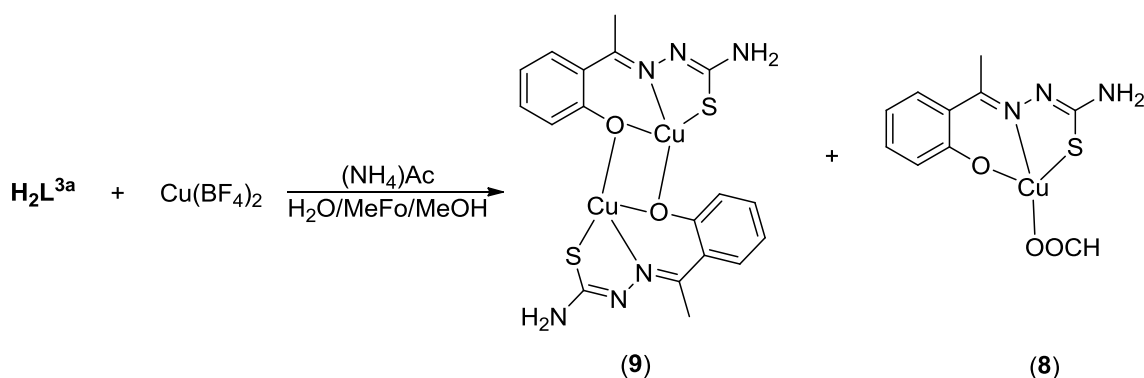


Abb. 3.4.2: Produkte der Reaktion von H_2L^{3a} mit Cu(II)-Salzen über die Überschichtungsmethode.

Die Verbindung (**9**) lässt sich ohne Nebenprodukte durch die direkte Umsetzung von H_2L^{3a} mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ und $(\text{NH}_4)\text{Ac}$ darstellen. Das Acetat stabilisiert aufgrund seiner Pufferfähigkeit den pH-Wert der Lösung ($\text{pH} \sim 7$) und kann als Base den Liganden vollständig deprotonieren.

Für die Umsetzung von weiteren Ammoniumsalzen mit dem H_2L^{3a} -Cu(II)-System wurde die Verbindung (**9**) als Hauptprodukt isoliert. Mit den Anionen Cl^- , SO_4^{2-} und HPO_4^{2-} konnten Kristalle isoliert werden. Allerdings waren sie von minderwertiger Qualität. Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurden keine weiteren Untersuchungen zu H_2L^{3a} durchgeführt.

4.2 Reaktionen von H_2L^{3a} in Gegenwart von Cu(II) -Salzen bei $\text{pH} > 7$

Im basischen pH-Bereich konnten für alle eingesetzten Kupfersalze lediglich eine Koordinationsverbindung isoliert werden.

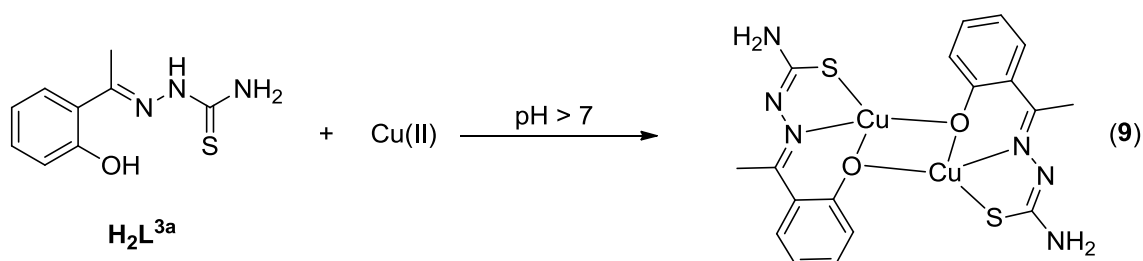


Abb. 3.4.1: Reaktion von H_2L^{3a} mit Cu(II) -Salzen bei $\text{pH} < 5$.

Grund dafür ist die Natur des Liganden. H_2L^{3a} reagiert im basischen in der dianionischen Form unter Ausbildung der dinuklearen Verbindung (9), die schon bei der Umsetzung von Kupferacetat mit H_2L^{3a} isoliert wurde. Der braune Feststoff ist stabil und lässt sich in DMSO und DMF wieder in Lösung bringen.

Aus diesen Lösungen können durch die langsame Diffusion von verdünnten Säuren die entsprechenden Koordinationsverbindungen isoliert werden.

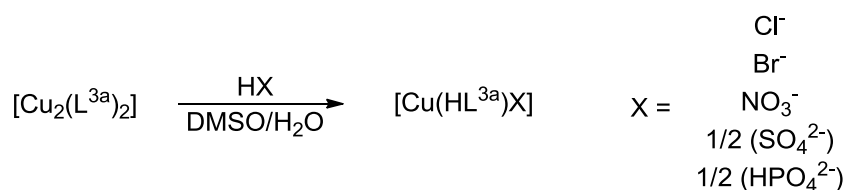


Abb. 3.4.2: Reaktion von H_2L^{3a} mit Cu(II) -Salzen durch Diffusion von Mineralsäuren in die Reaktionslösung.

Weitere Untersuchungen zu H_2L^{3a} wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

5 Reaktionen von 2-Acetylpyridin-Thiosemicarbazon HL^{4a} mit Cu(II)-Salzen

Die Affinität des N,N,S -Liganden HL^{4a} zu Cu(II)-Salzen wurde auf ihre pH-Abhängigkeit untersucht. Im Vergleich zu anderen Übergangsmetallen erfolgt sogar bei sehr niedrigen pH-Werten ($\text{pH} < 2$) eine Koordination des Liganden an das Cu(II)-Kation. Wird die Reaktion in den konzentrierten Säuren ausgeführt, können neben geringen Mengen der Koordinationsverbindungen in HCl-, HI- oder HBr-saurer Lösung Halogenidocuprate, bei anderen anorganischen Säuren wie HNO_3 oder H_2SO_4 die entsprechenden Ligandensalze isoliert werden.

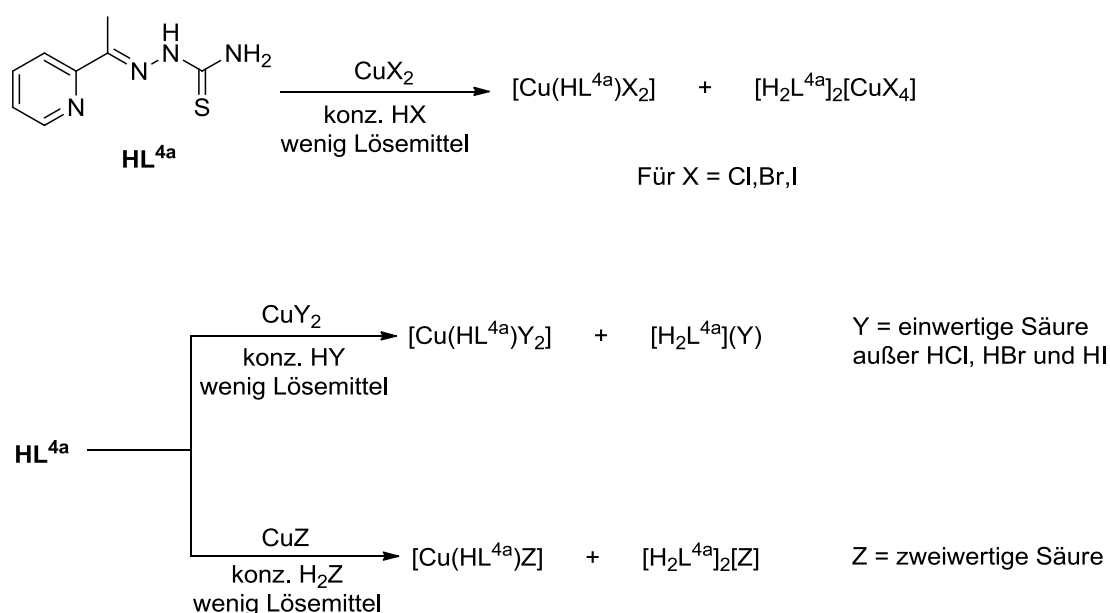


Abb. 3.5.1: Reaktionen von HL^{4a} in stark angesäuerten Reaktionslösungen.

Die Bildung der Komplexe auch bei niedrigen pH-Werten wird durch Entropie begünstigt. Im Vergleich zum zweizähligen Liganden HL^{2a} kann das Metallkation zunächst über das Schwefeldonoratom an den Liganden koordinieren. Durch die räumliche Annäherung stellt die Besetzung weiterer Koordinationsstellen des Cu(II)-Kations keinen großen Aufwand mehr da. Die Triebkraft der Reaktion ist möglicherweise der Energiegewinn, der durch die Ausbildung der Chelatringe zustande kommt.

Wird der Ligand direkt unter Rühren mit den verschiedenen Cu(II)-Salzen umgesetzt, so fallen die entsprechenden Koordinationsverbindungen als grüne oder blaue

Feststoffe aus, die nur schwer wieder in Lösung gebracht werden können. Auf diese Weise kann eine Fülle von neuen Koordinationsverbindungen mit Cu dargestellt werden.

Tab. 3.5.1: Produkte für H_2L^{4a} mit diversen Cu(II)-Salzen und deren Kristallisationsmethoden.

Verbindung	Kristallisationsmethode	Lösemittel	Farbe
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Cl}_2]$ (12)	Umkristallisation	Methanol/ HCl	Grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Br}_2]$ (13)	Überschichtungsmethode	Methanol Ameisensäure	Grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ (14)	Überschichtungsmethode	Wasser/ Ameisensäure	Grün
$[\text{Cu}_3(\text{L}^{4a})_3(\text{HPO}_4)](\text{BF}_4)$ $4^\circ(\text{H}_2\text{O})$ (15)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	Grün
$[\{\text{Cu}(\text{L}^{4a})\}_2(\text{ox})]$ (16)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	Grün
$[\text{Cu}(\text{L}^{4a})(\text{N}_3)]$ (17)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	Grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ $2^\circ(\text{H}_2\text{O})$ (18)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Ethanol	Blau
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{cof})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)$ (19)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Ethanol	Grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(3,5\text{-dmp})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (20)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Ethanol	Blau-grün

Kristalle der Verbindung (12) konnten aus stark HCl-saurer Lösung erhalten werden.

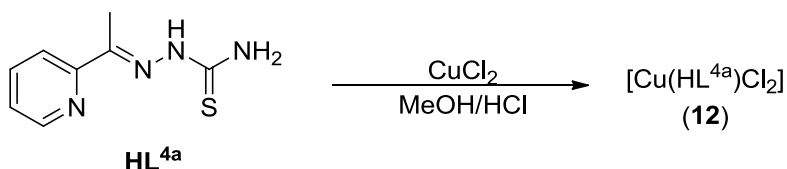


Abb. 3.5.2: Schematische Darstellung der Verbindung (12).

Als Kristallisationsparameter wurde die Temperatur herangezogen. Die übersättigte Reaktionslösung wurde nach Beenden der Reaktion in einen druckfesten Behälter

überführt und im Ofen einem Temperaturprogramm unterworfen (siehe Abbildung 3.5.3). Diese Kristallisationsmethode ist eine Umkristallisation, bei der die Temperatur als variabler Faktor kontrolliert wird.

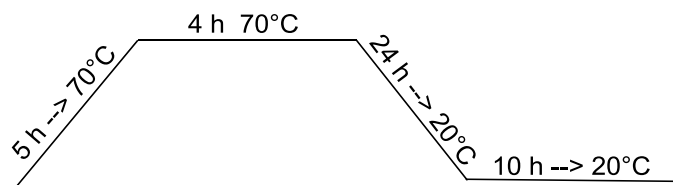


Abb. 3.5.3: Temperaturprogramm zum Züchten von Kristallen der Verbindung (12).

Kristalle der Verbindungen $[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Br}_2]$ (13) und $[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{SO}_4]_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (14) konnten wie schon mit HL^{2a} über die Übersättigungsmethode erhalten werden.

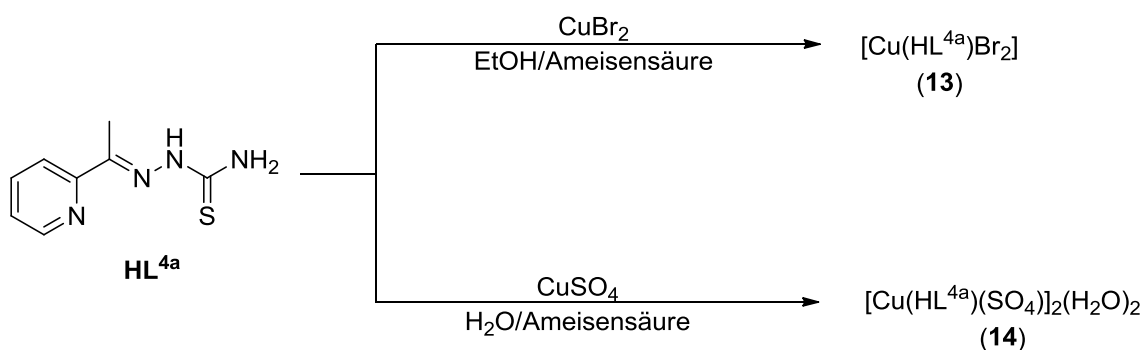


Abb. 3.5.4: Schematische Darstellung der Verbindungen (13) und (14).

Der Ligand wurde dazu in wenig Ameisensäure gelöst. Nach Zugabe der entsprechenden Cu(II)-Salz-Lösungen konnten nach mehreren Tagen aus den homogenen grünen Lösungen Kristalle der Verbindungen (13) und (14) isoliert werden. Das Lösen des Liganden in Ameisensäure ist ein wichtiger Schritt für die Kristallisation. Der Pyridinstickstoff wird hierbei protoniert, sodass der Ligand seine Chelatfähigkeit verliert. Das Cu(II)-Ion kann wie schon bei der Reaktion im stark sauren Milieu zunächst über das Schwefelatom koordinieren. Nach Verlust des Pyridinprotons erfolgt die Besetzung weiterer Koordinationsstellen am Kupferatom unter Ausbildung der schwerlöslichen Koordinationsverbindungen (13) und (14).

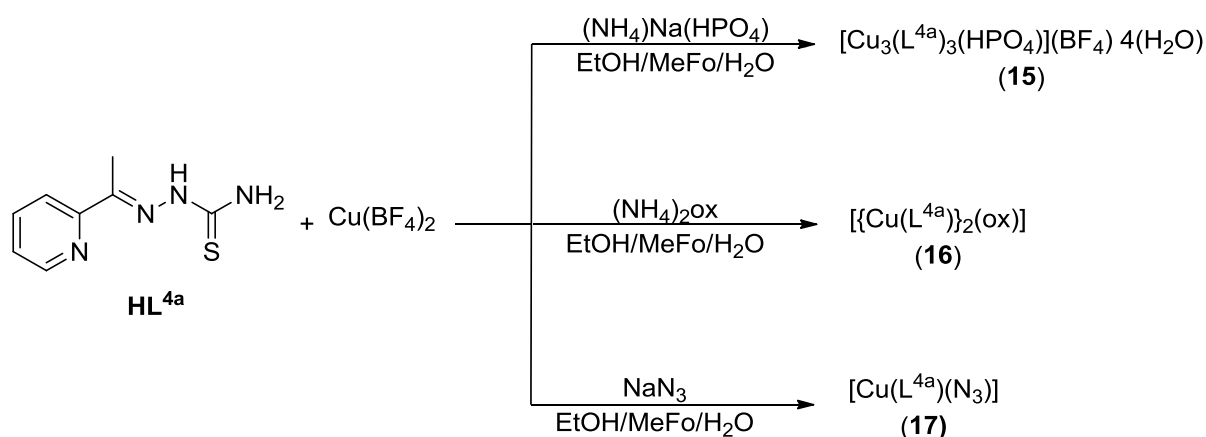


Abb. 3.5.5: Schematische Darstellung der Verbindungen (15) bis (17).

Die Verbindungen (15), (16) und (17) wurden aufgrund der Schwerlöslichkeit der entsprechenden Cu(II)-Salze der Anionen durch Anionenaustauschreaktionen dargestellt. Für diese Anionen führte die Übersichtungsmethode zu inhomogenen Feststoffen, aus denen keine Kristalle isoliert werden konnten. Kristalle konnten mit der Diffusionsmethode im H-Rohr erhalten werden. Dazu wurde der Ligand mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ in einem 1:1-Verhältnis in EtOH gelöst und in eine Seite des H-Rohrs gefüllt. Eine wässrige Lösung der entsprechenden Natrium- oder Ammoniumsalze der Anionen wurde auf der anderen Seite vorgelegt. Die beiden Lösungen wurden vorsichtig mit einer Methylformiatbrücke verbunden. Wie für H_2L^{3a} stellt auch hier die Methylformiatschicht einen essentiellen Faktor dar. Bei Versuchen, die Kristalle ohne die Methylformiatschicht zu züchten, konnten zwar auch Kristalle erhalten werden, sie waren allerdings von minderwertiger Qualität, verwachsen oder hatten kleine Partikel, die beim Vermischen der Lösungen entstanden sind, eingelagert. Durch die langsame Diffusion der Lösungen entsteht nach einigen Wochen eine homogene grüne Reaktionsmischung. Aus dieser Lösung konnten nach mehreren Tagen qualitativ gute Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse isoliert werden. Die Ausbeute an den Verbindungen (15) bis (17) war auf der Seite der Cu(II)-Liganden-Lösung deutlich höher als auf der Seite der wässrigen Ammoniumsalzlösung. Dies führt zu der Annahme, dass die kleinen beweglicheren Anionen schneller auf die Seite der Cu(II)-Ligand-Lösung diffundieren als umgekehrt.

Interessant ist allerdings, dass für das Pyridinderivat des TSCz die Bildung der analogen Formiat-Verbindung, wie sie für H_2L^{3a} isoliert wurde (siehe Abschnitt 3.4), nicht beobachtet werden konnte.

Durch isothermes Verdampfen der Reaktionslösungen konnten die Verbindungen $[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$ (**18**), $[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{cof})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})$ (**19**) und $[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(3,5\text{-dmp})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (**20**) werden.

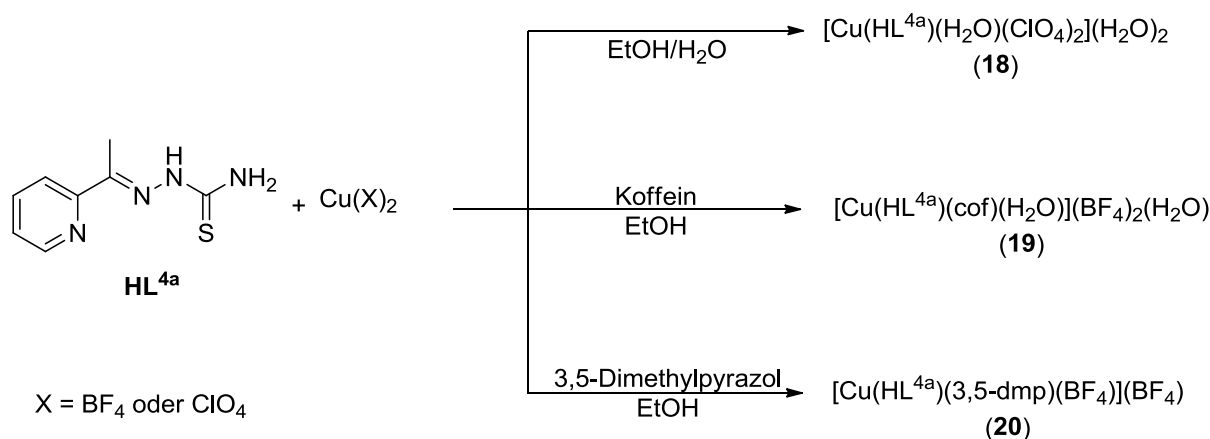


Abb. 3.5.6: Schematische Darstellung der Verbindungen (**18**) bis (**20**).

Die Koordinationsverbindungen wurden im Hinblick auf Löslichkeitsuntersuchungen dargestellt. Im Vergleich zu den übrigen Verbindungen mit HL^{4a} zeichnen sich die Verbindungen (**18**) bis (**20**) durch eine sehr gute Löslichkeit in Wasser, Methanol und Ethanol aus. Dies liegt möglicherweise an den schwach koordinierenden Tetrafluoroborat- und Perchlorationen. Für die Verbindungen (**18**) und (**19**) könnten auch die Co-Liganden 3,5-Dimethylpyrazol (3,5-dmp) und das Koffein (cof) eine Rolle für die bessere Löslichkeit der Verbindungen sein. Gerade die Verbindung (**18**) ist im Hinblick auf zytotoxische Untersuchungen interessant. Das Koffein ist ein leicht zugänglicher Co-Ligand und ist für seine stimulierende Wirkung bekannt. Wie in Kapitel 1 Abschnitt 1.4 schon angesprochen wurde, weisen Thiosemicarbazone Antitumor-Eigenschaften auf. Da die bislang untersuchten Koordinationsverbindungen eine geringe Löslichkeit in Wasser und zudem hohe Zytotoxizitäten aufweisen, ist die Suche nach neuen Verbindungen mit TSCz von großer Bedeutung.

6 Reaktionen von 2-Salicylketon-Cyanoacetoehydrason H_2L^{5a} mit Cu(II) -Salzen

6.1 Reaktionen von H_2L^{5a} in Gegenwart von Cu(II) -Salzen bei $\text{pH} = 0-7$

Für die Reaktion des dreizähligen O,N,O-Liganden 2-SK-CAHz (H_2L^{5a}) ist eine Deprotonierung des Hydroxylsauerstoffs O1 notwendig. Aus diesem Grund reagiert der Ligand nicht mit den diversen zweiwertigen Kupfersalzen bei einem $\text{pH} < 5$. Zudem löst sich H_2L^{5a} im Gegensatz zu den Acetylpyridinhydrazone-derivaten HL^{4a} und HL^{6a} nicht in HCl oder HBr.

In einem pH-Bereich von $\text{pH} = 5.5 - 6.5$ reagiert der Ligand nach längerer Zeit mit verschiedenen Kupfersalzen unter Ausbildung der entsprechenden Koordinationsverbindungen in der amorphen Pulverform.

Die langsame Reaktion des Liganden mit den zweiwertigen Kupfersalzen ist auf den aromatischen Phenolrest zurückzuführen. Im Gegensatz zu den Pyridinderivaten werden bei geringen pH-Werten aufgrund von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen zwischen O1 und dem Azomethinstickstoff N1 zwei mögliche Koordinationsstellen des Liganden, die für die Ausbildung von Komplexen wichtig sind, blockiert (siehe Abbildung .3.6.2)

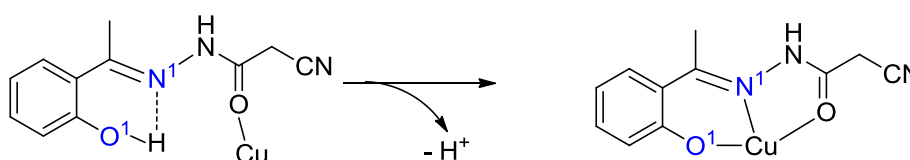


Abb. 3.6.1: Intramolekulare H-Brückenbindung zwischen O1 und N1 und anschließende Koordination von H_2L^{5a} nach Deprotonierung.

Nach anschließender Deprotonierung erfolgt die Besetzung weiterer Koordinationsstellen am Kupferion schnell, sodass die Verbindungen als grüne amorphe Feststoffe ausfallen. Die Deprotonierung des Hydroxylsauerstoffs scheint ein geschwindigkeitsbestimmender Schritt in der Bildung der Komplexe zu sein. Als Nebenprodukt der Umsetzung konnten gelbe Kristalle des Salicylketazins (**A**) isoliert werden. Die zweiwertigen Kupfersalze katalysieren offensichtlich die Zersetzung von H_2L^{5a} zum Ketazin (**A**).

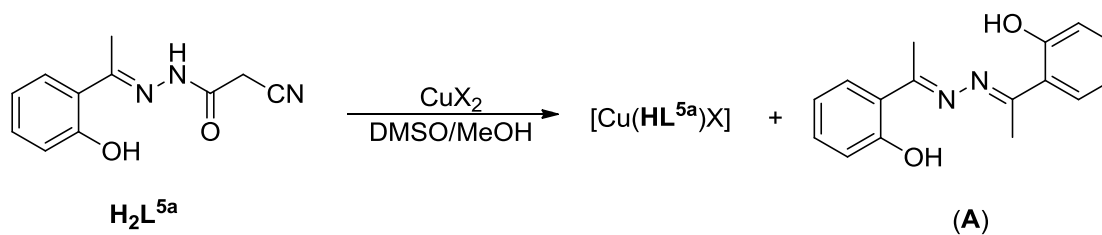


Abb. 3.6.2: Zersetzung von H_2L^{5a} unter Cu(II)-Katalyse.

Die ausfallenden grünen Feststoffe sind schwer löslich und lassen sich zum Teil nur noch in DMF oder DMSO wieder in Lösung bringen.

Auch die Wahl anderer Kristallisationsrouten, wie die Überschichtungsmethode, Anionenaustauschreaktionen und die Diffusionsmethode, die schon für in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben wurden, lieferten nur die grünen Verbindungen in der amorphen Pulverform. Grund dafür ist die hohe Affinität des Liganden zum zweiwertigen Kupferion. Die Deprotonierung von O1 erhöht dessen Donorstärke.

Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten im Zuge dieser Arbeit nicht isoliert werden.

6.2 Reaktionen von H_2L^{5a} in Gegenwart von Cu(II)-Salzen unter basischen Bedingungen

Wird der pH-Wert der Reaktionslösung mit anorganischen Basen wie NaOH und KOH auf $\text{pH} > 7$ eingestellt, so reagiert der Ligand H_2L^{5a} in der dianionischen Form unter Ausbildung einer schwerlöslichen grünen Verbindung, die nur mit DMSO und DMF wieder in Lösung gebracht werden kann. Dabei ist es unerheblich, welches zweiwertige Kupfersalz eingesetzt wird.

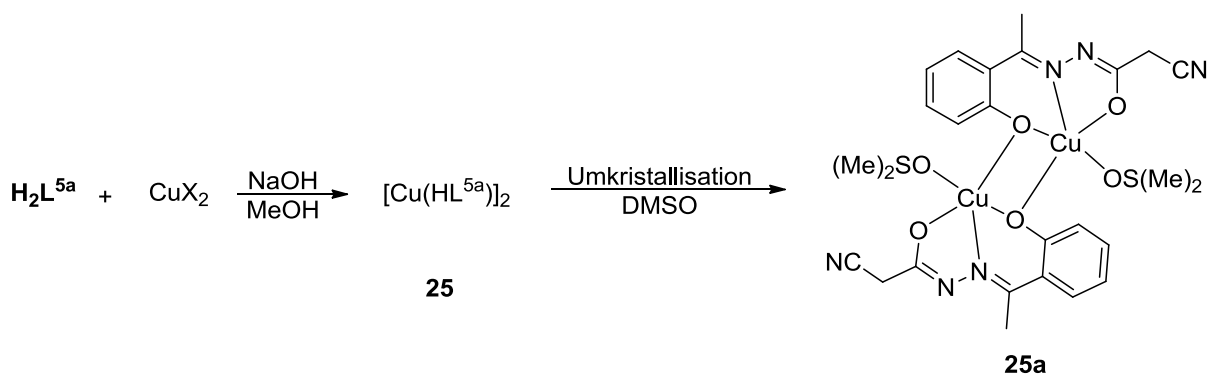


Abb. 3.6.3: Darstellung der Verbindungen (**25**) und (**25a**).

Die Umkristallisation der Verbindung (**25**) lieferte Kristalle der Verbindung (**25a**), wie durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt werden konnte.

Der Austausch der anorganischen Basen gegen die organische Base Pyridin lieferte unerwartete Reaktionsprodukte (siehe Abbildung 3.6.4).

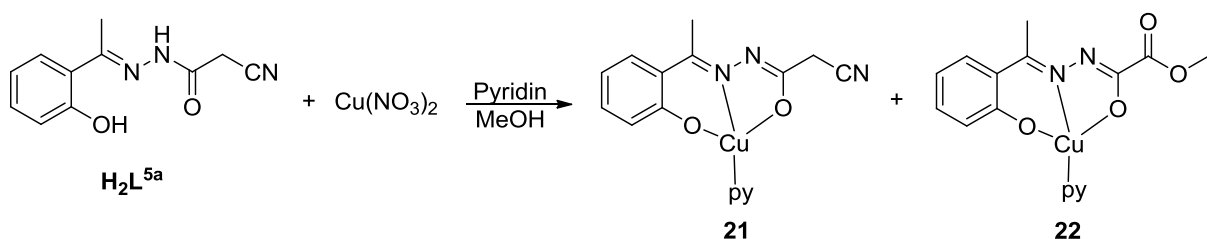


Abb. 3.6.4: Oxidation von H_2L^{5a} unter Cu(II)-Katalyse.

Wird der in Pyridin gelöste Ligand vorsichtig zu einer Lösung aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in Methanol gegeben, so fällt als erste Fraktion ein grau-violetter Feststoff aus, der sich nach der Analytik als Verbindung (**21**) herausgestellt hat. Nach dem Filtrieren der

Mutterlauge konnten nach wenigen Stunden grün-braune Kristalle der Methylester-Verbindung (**22**) isoliert werden. Die Verbindung (**21**) weist im Gegensatz zu (**22**) eine sehr gute Löslichkeit in Acetonitril und anderen stickstoffhaltigen Lösemitteln auf. Durch erneutes Lösen der Verbindung (**21**) in Acetonitril konnten des weiteren Kristalle gezüchtet werden, die für die Strukturanalyse geeignet waren und die Struktur von (**21**) bestätigen.

Zur Klärung des Mechanismus, der für die Umwandlung von (**21**) zu (**22**) führt, wurden eine Reihe von Experimenten durchgeführt, die im Folgenden im Detail beschrieben werden sollen.

- a) Pyridin als Base ist für die Reaktion notwendig. Die Durchführung der Reaktion unter Austausch der Base führt nicht zu den gewünschten Produkten (**21**) und (**22**).

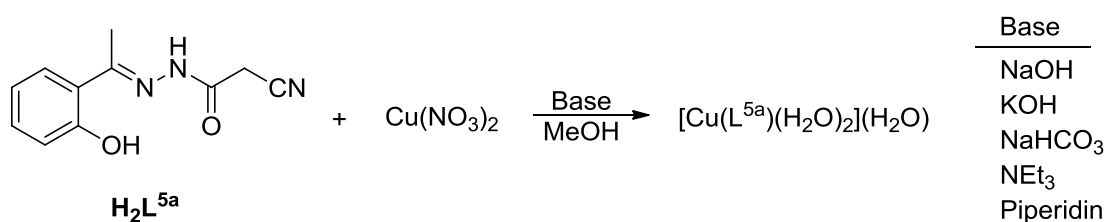


Abb. 3.6.5: Umsetzung von H_2L^{5a} mit Cu(II) unter Variation der Basen.

- b) Methanol als Reaktionslösung ist essentiell für die Reaktion. Dies zeigt sich daran, dass beim Austauschen der Reaktionslösung gegen andere organische Lösemittel oder Wasser nur die Verbindung (**21**) isoliert werden konnte.

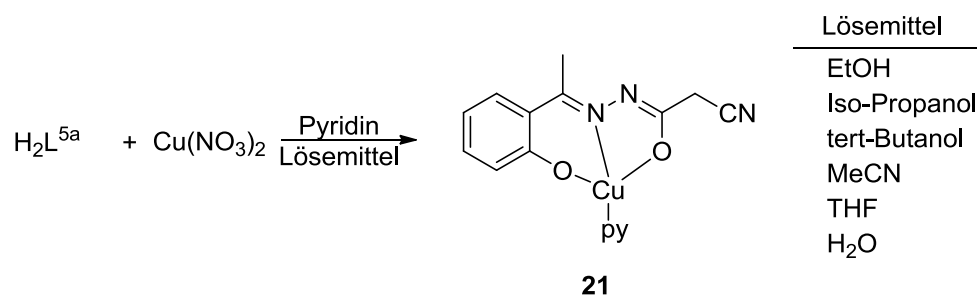


Abb. 3.6.6: Umsetzung von H_2L^{5a} mit Cu(II) unter Variation der Lösemittel.

- c) Die Reaktion muss unter einer Sauerstoffatmosphäre erfolgen. Wird die Reaktion unter denselben Bedingungen allerdings unter einer Argon-Atmosphäre durchgeführt, so kann ausschließlich die Verbindung (**21**) isoliert werden. Dies legt den Schluss nahe, dass die Oxidation durch Luftsauerstoff erfolgen muss oder zumindest durch den Sauerstoff katalysiert wird.
- d) Aus der Verbindung (**21**) kann man durch erneutes Lösen in einem Methanol/Acetonitril-Lösemittelgemisch unter Zugabe von geringen Mengen Pyridin die Ausbeute an (**22**) erhöhen. Dies legt den Schluss nahe, dass die Oxidation des α -Kohlenstoffatoms als Folgereaktion aus der sich noch in Lösung befindlichen Verbindung (**21**) stattfindet.

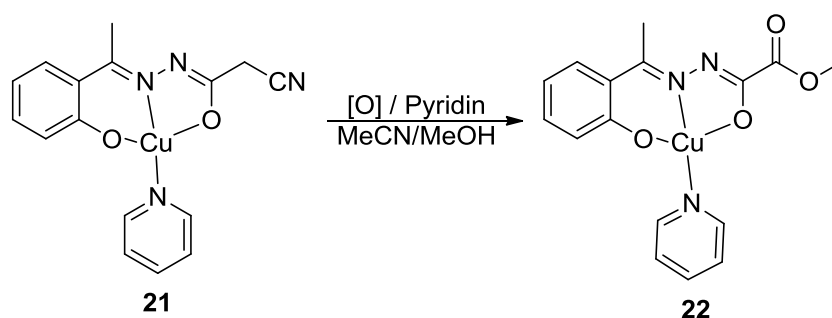


Abb. 3.6.7: Sauerstoff-katalysierte oxidative Zersetzung von (**21**) zum Methylesterderivat (**22**).

- e) Die reinen Verbindungen können durch die Wahl des Reaktionsmediums dargestellt werden. Für die Verbindung (**21**) erfolgt die Synthese des reinen Produktes in Acetonitril, während die reine Verbindung (**22**) in einem Methanol/MeCN-Gemisch (1:5) oder einem Methanol/DMSO-Gemisch (6:1) dargestellt werden kann.

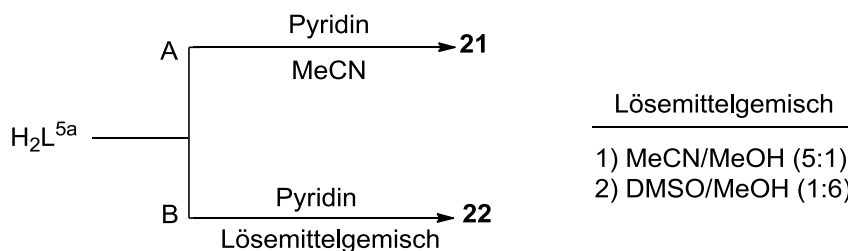


Abb. 3.6.8: Umsetzung von H_2L^{5a} mit Cu(II) unter Variation der Reaktionsbedingungen.

Bei der Route B ist auffällig, dass in den entsprechenden Lösemittelgemischen keine Fällung der Verbindung (**21**) stattfindet. Nach dem isothermen Verdampfen des Lösemittels kann ausschließlich die Verbindung (**22**) isoliert werden. Dieser Fund bestätigt die oben aufgeführte Annahme, dass die Oxidation in Lösung stattfindet.

- f) Für die Reaktion von H_2L^{5a} mit Cu(I)-Salzen konnten die Produkte (**21**) und (**22**) nicht isoliert werden.

Ein Grund liegt in der Natur des Liganden. Der O,N,O-Ligand gehört aufgrund der vorhandenen Sauerstoffatome zu den härteren Liganden. Es findet keine Koordination des Cu(I)-Kations an den Liganden statt, wie sie für Cu(II)-Kationen zu beobachten ist. Dies legt den Schluss nahe, dass die Oxidation aufgrund der Koordination des Cu(II)-Kations über den Hydroxyl- und über den Amidsauerstoff stattfindet. Die erhöhte Ligandenstärke des 2-Hydroxyliganden scheint im Vergleich zum 2-Acetylpyridinliganden HL^{6a} auch die unterschiedliche Reaktivität auszumachen (siehe Abschnitt 7.3).

- g) Kupfer als zweiwertiges Kation ist für die Umsetzung der Reaktion von großer Bedeutung. Dabei ist unerheblich, welches Cu(II)-Salz eingesetzt wird. Die Oxidation der Cu(II)-Vorstufe erfolgt innerhalb weniger Stunden, sodass auch für stark koordinierende Anionen wie Cl^- und Br^- die Konkurrenzreaktion zum literaturbekannten Produkt $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{X}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) unterdrückt wird.
- h) Wird der Ligand unter denselben Reaktionsbedingungen mit diversen Salzen der 3d-Übergangsmetallreihe umgesetzt, so können zwar vielfältige Verbindungen isoliert werden, allerdings keine Verbindung von der Art wie sie (**22**) darstellt.

Zum Vergleich der Reaktivität wurde das Aldehydderivat 2-SA-CAHz (H_2L^{5b}) dargestellt und unter denselben Reaktionsbedingungen untersucht.

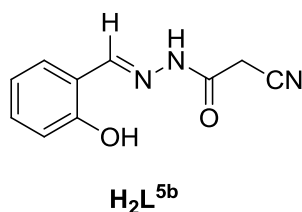
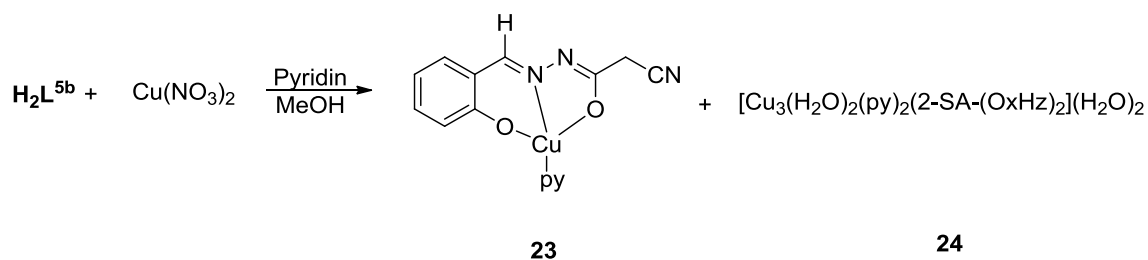
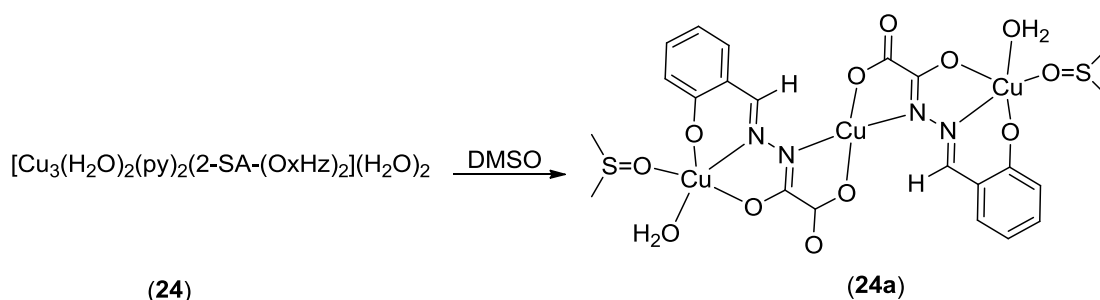


Abb. 3.6.9: Molekülstruktur von des Salicylaldehydderivates H_2L^{5b} .

Abb. 3.6.10: Umsetzung von H_2L^{5b} mit Cu(II) unter basischen Bedingungen.

Das Aldehydderivat reagiert in analoger Weise zu H_2L^{5a} . Im Gegensatz zu H_2L^{5a} besteht die zweite Fraktion, die nach dem Filtrieren der Mutterlauge ausfällt, aus dem Oxalylderivat (**24**), welches nach der Umkristallisation in DMSO als trinukleare Verbindung (**24a**) vorliegt. Nach Diffusion von Wasser in die Reaktionslösung konnten Kristalle der Verbindung (**24a**) isoliert werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Die Verbindung (**24**) fällt aufgrund ihres hohen Löslichkeitsproduktes nicht als kristalline Substanz, sondern als amorphes grünes Pulver aus, welches sich in DMSO und DMF lösen lässt.

Abb. 3.6.11: Umkristallisation der Verbindung (**24**) zum DMSO-Addukt (**24a**).

Für die Verbindungen (**21**), (**22**), (**23**) und (**24a**) konnten Kristallstrukturen bestimmt werden. Mit Hilfe der Kristallstrukturen und der Pulverdiffraktometrie lässt sich die Reinheit der unterschiedlichen Fraktionen überprüfen. Für die Verbindungen (**21**) bis (**23**) konnte die Reinheit der Verbindungen verifiziert werden.

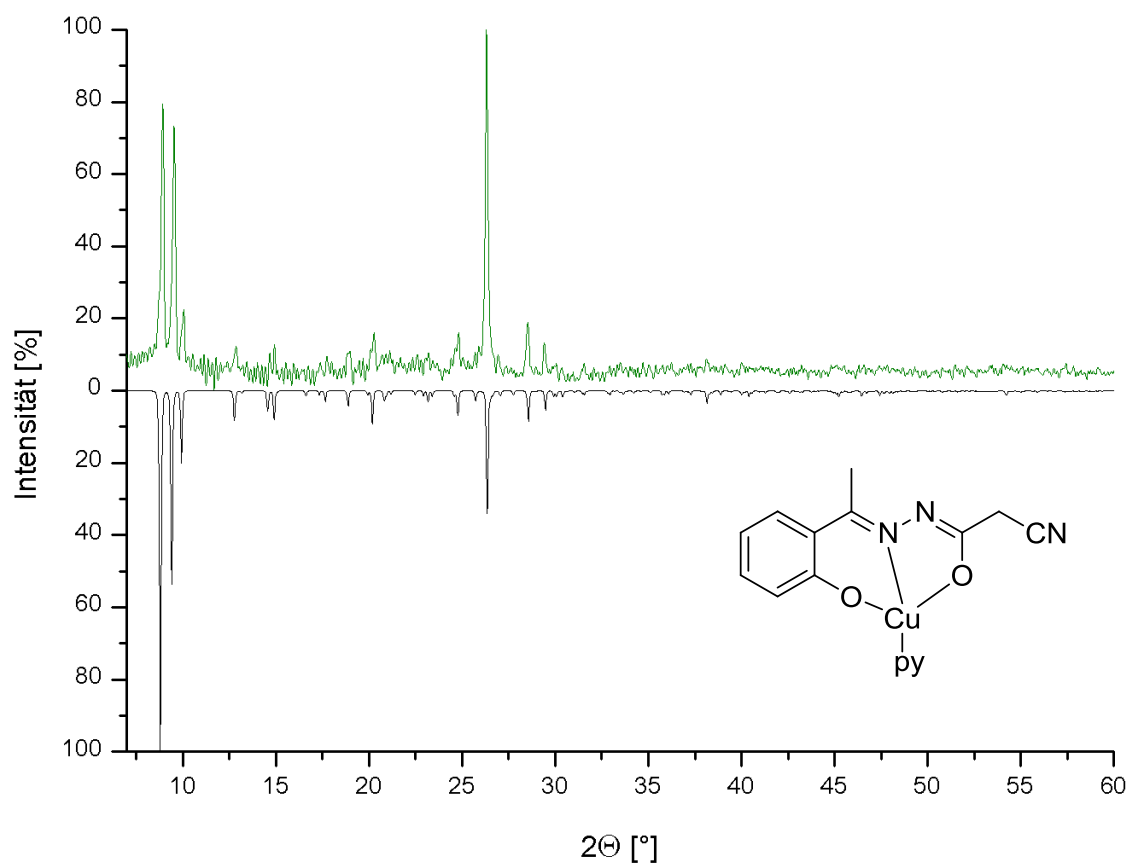


Abb. 3.6.12: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung (21).

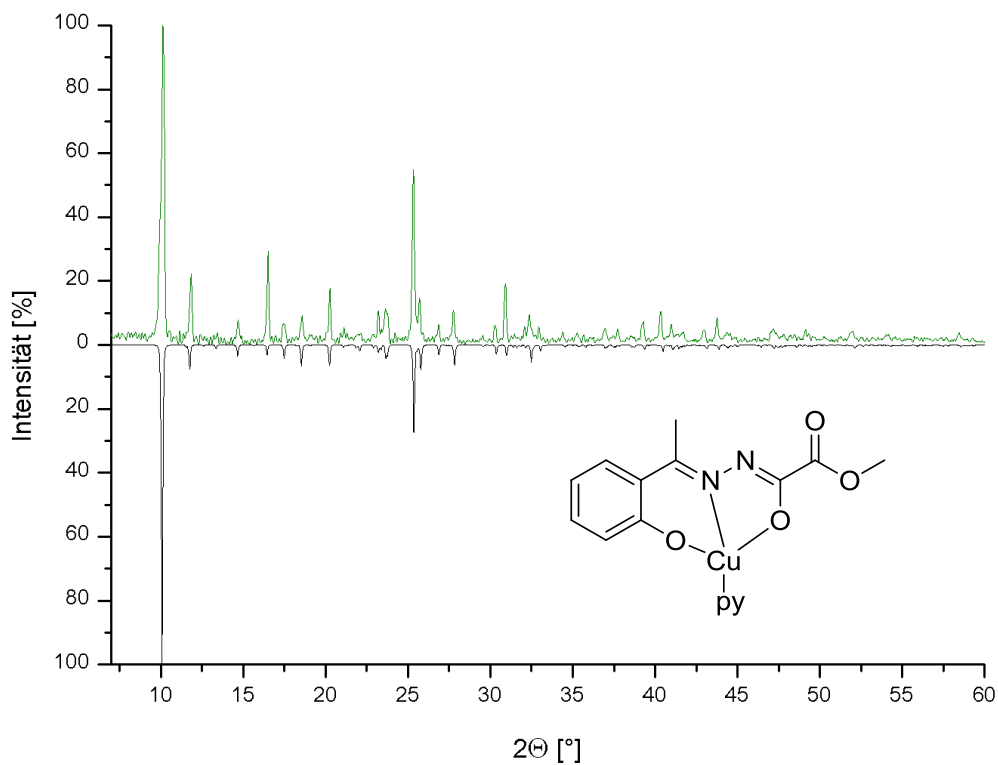


Abb. 3.6.13: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm der Verbindung (22).

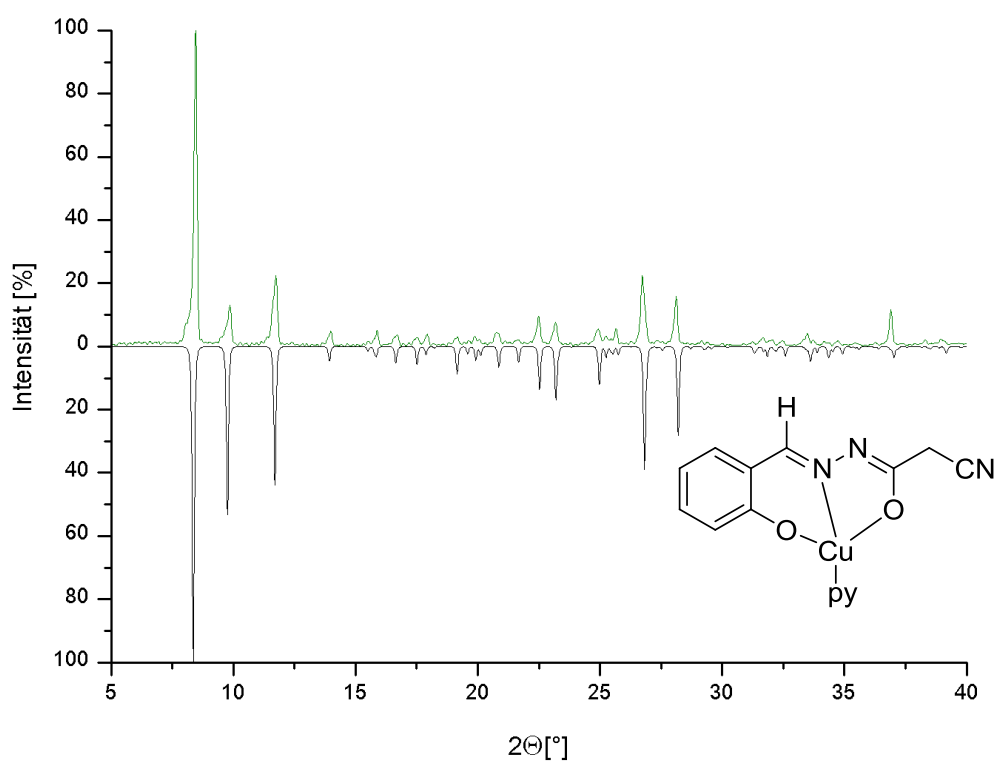


Abb. 3.6.14: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm für die 1. Fraktion von **(23)**.

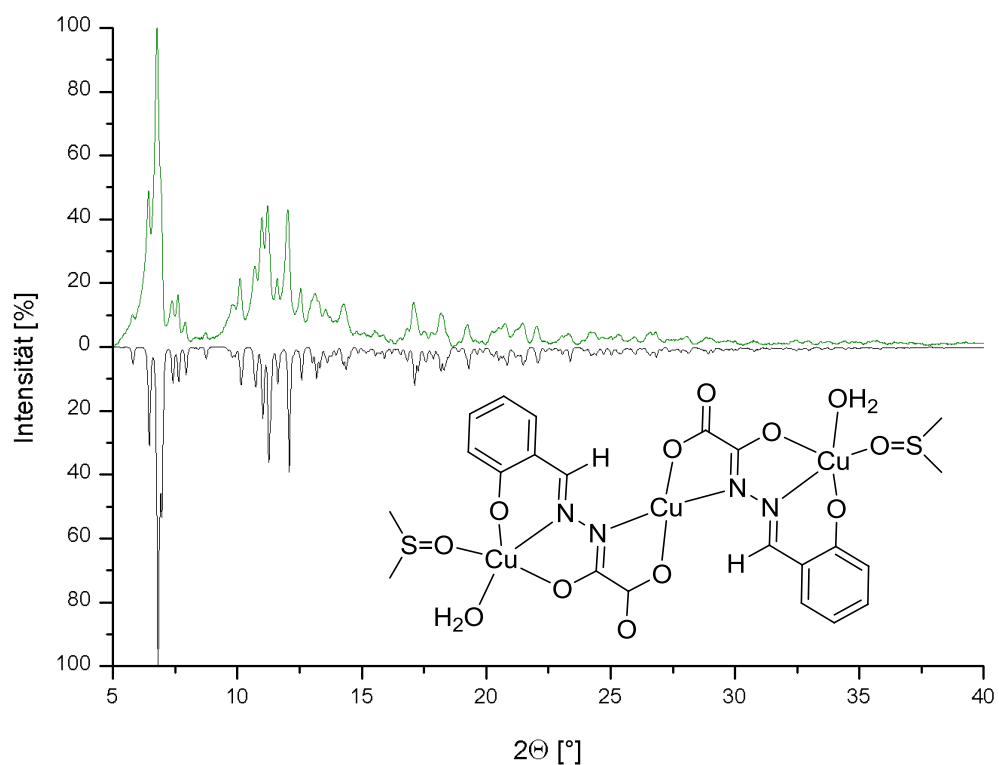


Abb. 3.6.15: Gemessenes und simuliertes Pulverdiffraktogramm für **(24a)**.

7 Reaktionen von 2-Acetylpyridin-Cyanoacetohydrazon HL^{6a} mit Cu(II)-Salzen

7.1 Reaktionen von HL^{6a} in Gegenwart von Cu(II)-Salzen und unter stark sauren Reaktionsbedingungen

Aus der direkten Umsetzung des neuen Liganden HL^{6a} mit diversen Cu(II)-Salzen in alkoholischer Lösung konnte eine Fülle an Koordinationsverbindungen in kristalliner oder pulverartiger Form isoliert werden. Wie bei HL^{4a} stellte sich auch hier die Kristallisation aufgrund der hohen Affinität des dreizähligen Liganden zu Cu(II) als Herausforderung dar. Ein Faktor, der die Kristallisation schwieriger gestaltet, ist die Labilität des Liganden gegenüber Säuren und Basen in wasserhaltigen Lösungsmitteln.

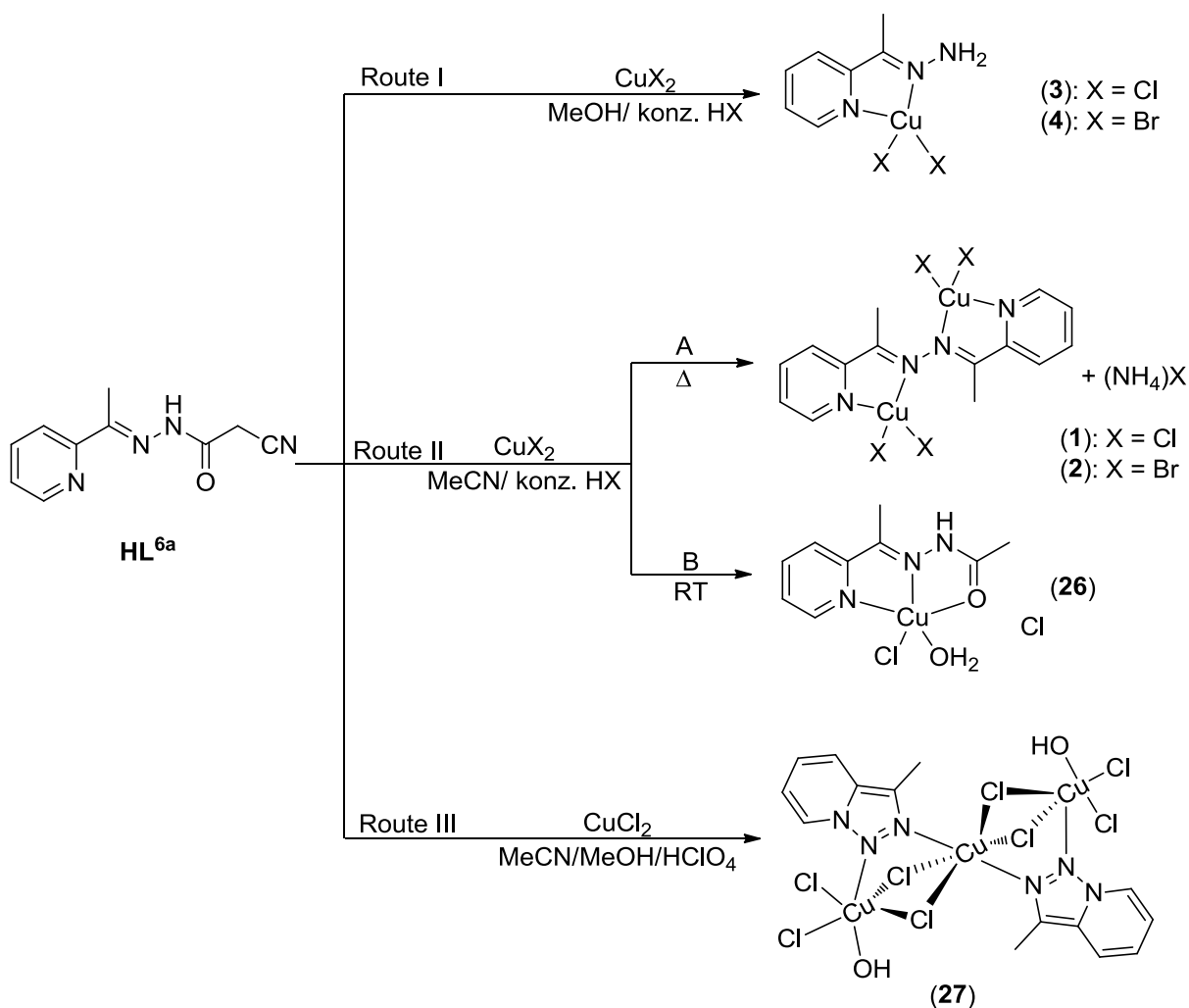


Abb. 3.7.1: Cu(II)-katalysierte Zersetzungsreaktionen des Liganden HL^{6a} .

In einem pH-Bereich von $\text{pH} = 7 - 1$ reagiert der Ligand mit Kupfersalzen unter Ausbildung von Koordinationsverbindungen in kristalliner Form. Dies verdeutlicht die Affinität des Liganden gegenüber Cu(II) -Kationen. Bei einem Säureüberschuss und dadurch einem geringeren pH-Wert ($\text{pH} < 1$) unterliegt der Ligand der Hydrolyse und Zersetzungsprozessen. Die Reaktion des Liganden in verschiedenen Lösemittel und konzentrierten Mineralsäuren wie HCl und HBr führt zu unerwarteten Produkten (siehe Abbildung 3.7.1).

Die Syntheseroute I erfolgte analog zu der Darstellung des Chloridderivates (**12**) des Thiosemicarbazonliganden HL^{4a} (siehe Abschnitt 3.3).

Unter der Annahme, dass die untersuchte Ligandenklasse auf ähnliche Art reagiert, wurde das CAHz-derivat HL^{6a} in stark angesäuertem Methanol gelöst und mit einer angesäuerten CuX_2 -Lösung (mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br) versetzt. Nach Zugabe der Kupferhalogenidlösung fiel sofort ein grüner (Chlorid) bzw. ein gelb-brauner (Bromid) Niederschlag aus. Die erwartete Kupfer-Halogen-Verbindung mit HL^{6a} konnte nicht isoliert werden. Stattdessen wird der Ligand an der Amid-C-N-Bindung gespalten und reagiert mit CuX_2 zu den Verbindungen (**3**) bzw. (**4**) (siehe Abschnitt 3.2).

Die C-N-Amidspaltung ist seit den 60er Jahren bekannt.^[8a] Wasmuth und Freiser nahmen damals schon an, dass die nukleophile Substitution von Carboxylsäurederivaten durch Cu(II) -Kationen sogar in verdünnten Säuren katalysiert wird. Diese These wurde von Houghton und Puttner auf die hydrolytische Methanolyse von *N,N*-di-(2-pyridylmethyl)amid angewandt und bestätigt.^[8b]

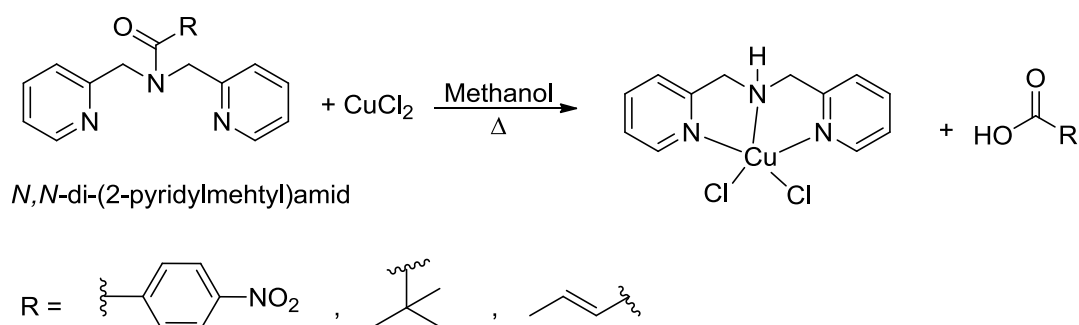


Abb. 3.7.2: Cu(II) -katalysierte Zersetzung von *N,N*-di-(2-pyridylmethyl)amid.

Unter der Annahme, dass die Hydrolysereaktion von **HL**^{6a} nach einem ähnlichen Mechanismus verläuft, konnten folgende Annahmen gemacht werden:

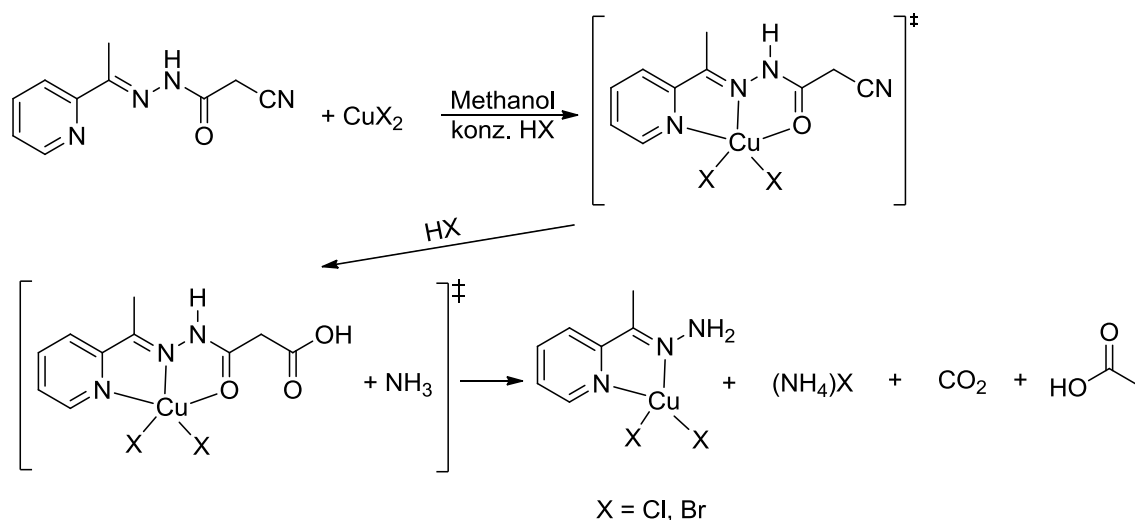


Abb. 3.7.3: Vorgeschlagener Mechanismus für die Cu(II)-katalysierte Zersetzungsreaktion von **HL**^{6a}.

a) Die Reaktion verläuft möglicherweise zunächst über die Hydrolyse des Liganden. Im sauren Milieu wird die Cyanogruppe unter Abspaltung von Ammoniak zur Carbonsäure hydrolysiert. Ammoniak reagiert *in situ* als Base unter Erzeugung von Hydroxidionen, die den labilen Carbonylkohlenstoff nukleophil angreifen und anschließend hydrolytisch die C-N-Bindung unter Erzeugung von Malonsäure spalten. Die Malonsäure zersetzt sich aufgrund ihrer thermodynamischen Labilität womöglich weiter zu Essigsäure und Kohlenstoffdioxid. Trotz mehrmaligen Versuchen konnte allerdings kein CO₂ nachgewiesen werden.

b) Die Reaktion wird durch Cu(II)-Ionen katalysiert.

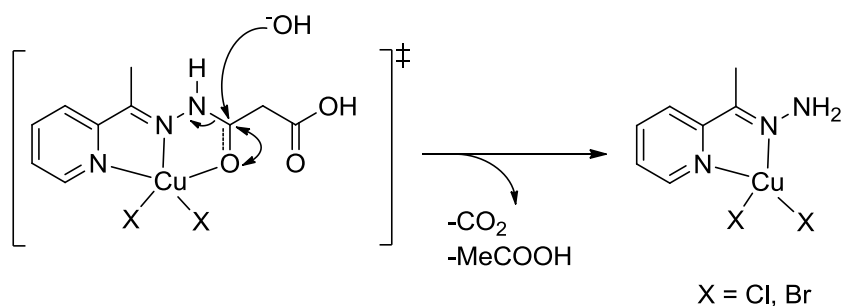


Abb. 3.7.4: Vorgeschlagener Mechanismus für die Cu(II)-katalysierte Zersetzungsreaktionen von **HL**^{6a}.

Die Koordination des Cu(II)-Kations an den Carbonylsauerstoff des Liganden erhöht die Elektrophilie am entsprechenden Carbonylkohlenstoffatom, so dass ein nukleophiler Angriff erleichtert wird (siehe Abbildung 3.7.4). Die Koordination des Kupferions an den Carbonylsauerstoff scheint einen entscheidenden Schritt für die Zersetzung von **HL**^{6a} darzustellen. Dies konnte durch die Umsetzung von **HL**^{6a} mit diversen Cu(I)-Salzen bestätigt werden. Die Reaktion von Cu(I)-Salzen mit **HL**^{6a} führt nicht zu den Hydrolyseprodukten **(3)** und **(4)**. Anders als das härtere Cu(II)-Kation koordiniert der Ligand nicht über den Carbonylsauerstoff an das Metallkation. Dies bestätigen Kristallstrukturen, die für die Komplexe [Cu(I)(**HL**^{6a})(PPh₃)Br] und [Cu(II)(**HL**^{6a})Br₂] bestimmt werden konnten (siehe Abbildung 3.7.5).

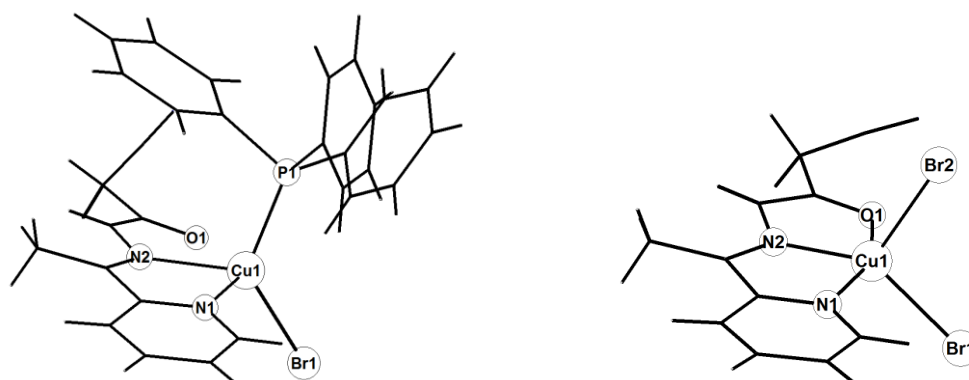
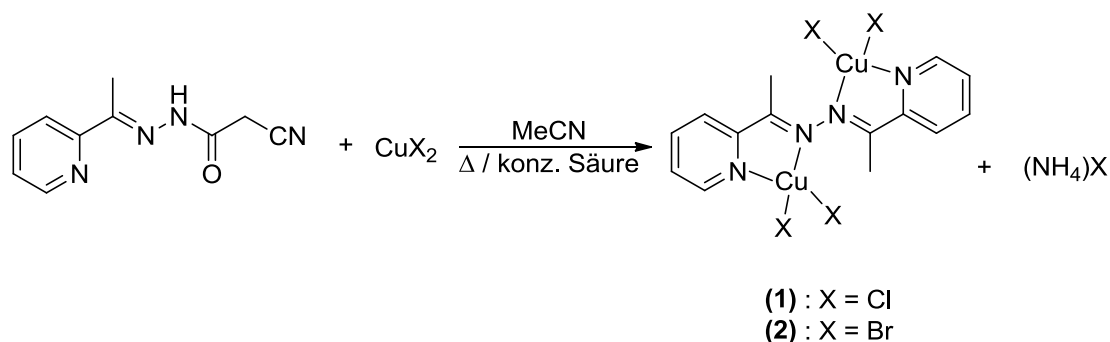


Abb. 3.7.5: Unterschiedliche Koordination von **HL**^{6a} an Cu(I) und Cu(II)-Ionen. Links: mit PPh₃ stabilisierter tetraedrischer Cu(I)-Komplex mit NNPBr-Donoratomen; rechts: trigonal-bipyramidaler Cu(II)-Komplex mit NNBr₂O-Donoratomen.

- c) Die Reaktion ist in heißer methanolischer Lösung um ein Vielfaches schneller als bei Raumtemperatur. Dies deutet daraufhin, dass die Decarboxylierung des Liganden bzw. der Zersetzungsprodukte ein geschwindigkeitsentscheidender Schritt und temperaturabhängig ist. Obwohl kein CO₂ nachgewiesen werden konnte, liegt die Vermutung nahe, dass die Zersetzung über eine Decarboxylierung verläuft.

Wird die Reaktionslösung variiert und anstelle des protisch-polaren Methanols das aprotisch-polare Acetonitril als Lösemittel eingesetzt (Syntheseroute II), so können die dinuklearen Ketazinverbindungen **(1)** und **(2)** als Hauptprodukte dieser Reaktion isoliert werden.

Abb. 3.7.6: Cu(II)-katalysierte Zersetzung von **HL**^{6a} unter Ausbildung der Komplexe (1) und (2).

Anders als bei der Syntheseroute I konnten bei der Reaktion von Cu(II)-Halogeniden mit **HL**^{6a} in salzsaurer Acetonitrillösung (Route II) unter denselben Reaktionsbedingungen nicht die Halogenverbindungen [Cu(HL^{2a})Cl₂] (**3**) und [Cu(HL^{2a})Br₂] (**4**) isoliert werden. Nach dem Beenden der Reaktion fiel auch nach längerem Rühren kein grüner Niederschlag aus. Anstelle dessen konnte ein weißer Niederschlag, der sich nach genauerer Untersuchung als Ammoniumhalogenidsalz herausstellte, direkt nach dem Beenden der Reaktion abfiltriert werden. Nach dem isothermen Verdampfen über mehrere Wochen konnten sowohl weiße Kristalle von (NH₄)X als auch grüne Kristalle von (1) bzw. rote Kristalle von (2) aus der Mutterlauge isoliert werden.

Untersuchungen zu dieser Reaktion zeigen:

- a) *Die Reaktion verläuft über die Hydrolyse des Liganden.* Aus der Reaktion des Liganden mit CuX₂ in einem 1:1-Verhältnis kann Ammoniumchlorid bzw. Ammoniumbromid, welches schon während der Reaktion als weißer Feststoff ausfällt, als Nebenprodukt isoliert werden. Mit einem leichten Überschuss an Cu(II)-Ionen kann (NH₄)X auch als literaturbekanntes Cu-Ammoniumsalz (NH₄)[Cu(H₂O)₂Cl₂]Cl₂ isoliert werden. Dieser Fund bestätigt die Annahme einer Hydrolyse des Liganden und die *in situ*-Generierung von NH₃.
- b) *Für die Umsetzung ist das zweiwertige Kupferion als Übergangsmetall essentiell.* Dies zeigt sich ebenfalls an Untersuchungen mit anderen Übergangsmetalla der 3d-Reihe. Für Salze der zweiwertigen Übergangsmetalle wie Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Chrom oder Zink konnten unter denselben Reaktionsbedingungen keine Zersetzungsprodukte isoliert werden.

- c) Wird die Reaktion bei Raumtemperatur ohne die anschließende Erwärmung der Reaktionsmischung durchgeführt (Route IIB), so kann nach dem isothermen Verdampfen des Lösemittels und dem Einstellen des pH-Wertes auf pH = 4-5 eine Zwischenstufe in Form eines braunen Feststoffes, bei dem es sich um die Verbindung (**26**) handelt, isoliert werden. Kristalle dieser Verbindung konnten nach weiterem isothermem Verdampfen erhalten werden. Dies zeigt möglicherweise eine weitere Zwischenstufe auf dem Weg zu den Verbindungen (**1**) und (**2**) an. Der Ligand ist bis zum Acetylhydrazon hydrolysiert worden.

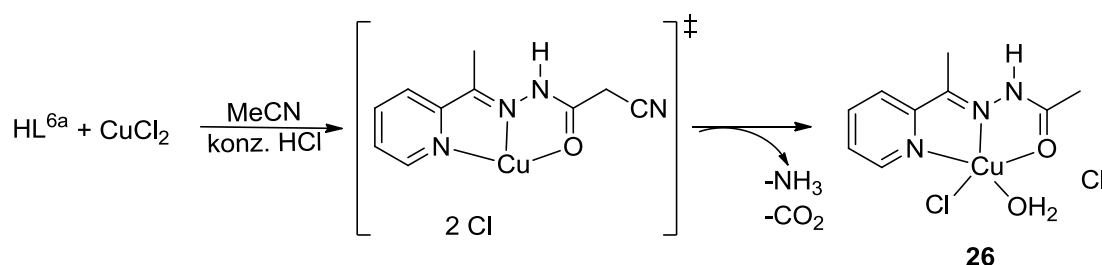


Abb. 3.7.7: Reaktion von HL^{6a} mit CuCl₂ in angesäuerter Acetonitrillösung.

- d) Eine vollständige Fällung der Verbindungen (**1**) und (**2**) als braune Feststoffe kann durch das Einstellen des pH-Wertes auf ca. pH = 3-5 erzielt werden.

Bei der Syntheseroute II wurde die Säure variiert und durch 2 %ige Perchlorsäure ersetzt. Nach Zugabe der CuCl₂-Lösung fiel sofort ein amorpher grüner Niederschlag aus, der nach genaueren Untersuchungen als [Cu(HL^{6a})Cl₂] (**28**) identifiziert werden konnte.

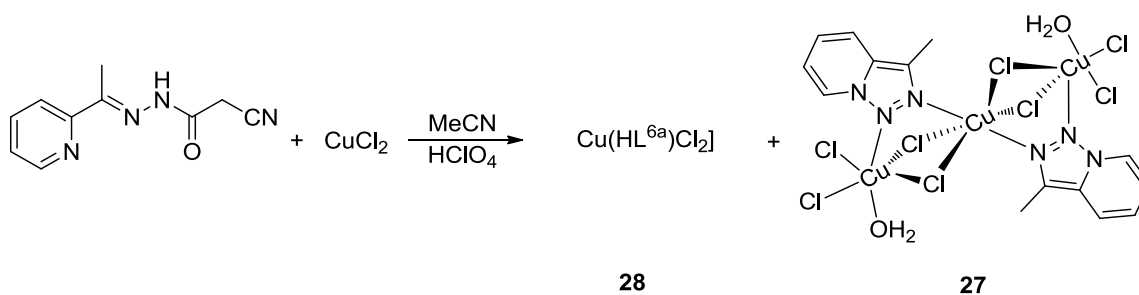


Abb. 3.7.8: Cu(II)-katalysierte Zyklisierungsreaktion von HL^{6a} in Acetonitrillösung.

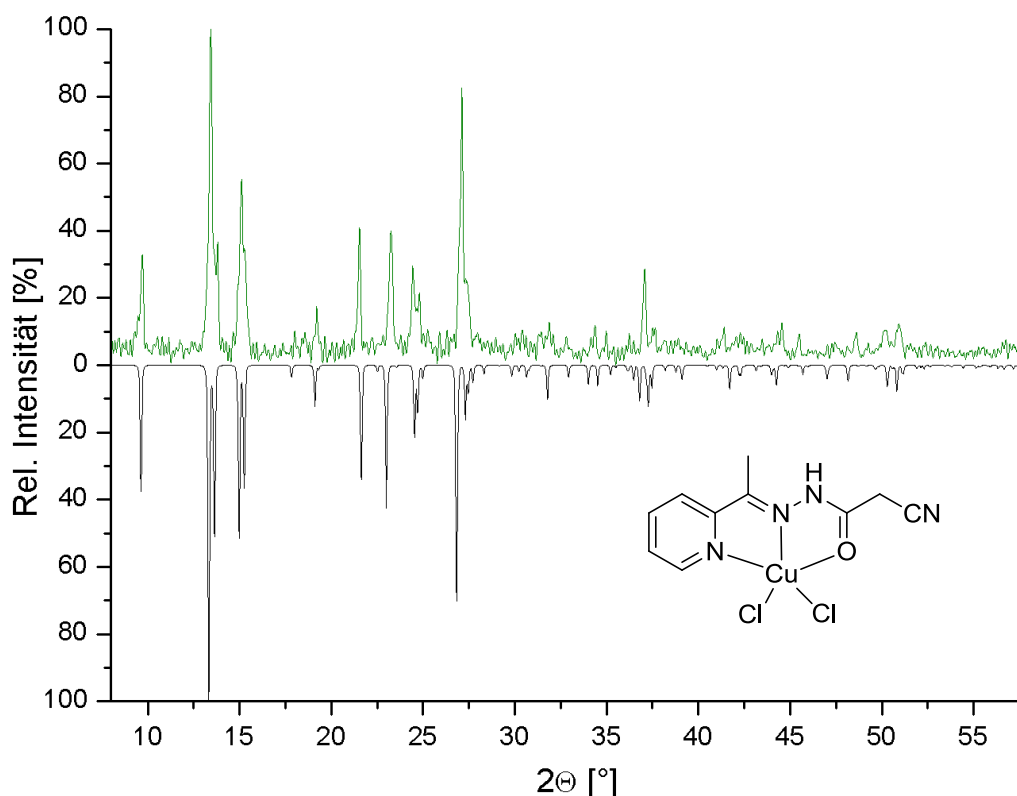


Abb. 3.7.9: Vergleich der Pulverdiagramme aus einem isolierten Kristall der Verbindung (**28**) und dem Pulver.

Aus der Mutterlauge dieser Reaktion konnten grüne Kristalle isoliert werden, die nach der Strukturlösung allerdings nicht die erwartete Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{HL}^{6a})\text{Cl}_2]$ aufwiesen, sondern die Triazolverbindung $[\text{Cu}_3(\text{TzPy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_6]$ (**27**).

Zyklisierungsreaktionen von substituierten 2-Pyridinverbindungen sind schon in der Vergangenheit intensiv untersucht worden. Battaglia et al. berichtet in den 90er Jahren von der Sauerstoff-katalysierten Zyklisierung von Di-2-Pyridyl-Hydrazon. Diese Reaktionsroute funktioniert für 2-Pyridinhydrazone mit Heteroaromaten wie Pyridin am Iminkohlenstoff C6.^[9]

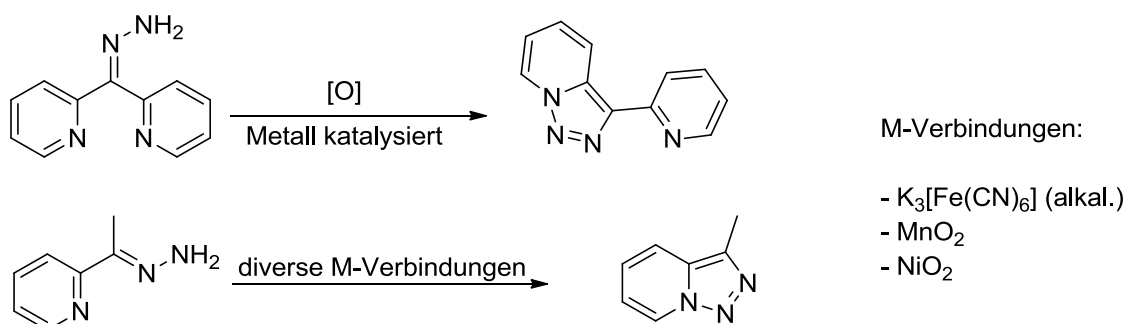


Abb. 3.7.10: Sauerstoffkatalysierte Zyklisierungsreaktionen mit starken Oxidationsmitteln.

Für die 2-Acetyl- oder 2-Pyridincarbaldehyderivate konnten die Zyklisierungsreaktionen nur in Gegenwart starker, auf Übergangsmetallen basierten Oxidationsmitteln, wie Nickelperoxid oder Mangandioxid und meist unter drastischen Reaktionsbedingungen beobachtet werden.^[10]

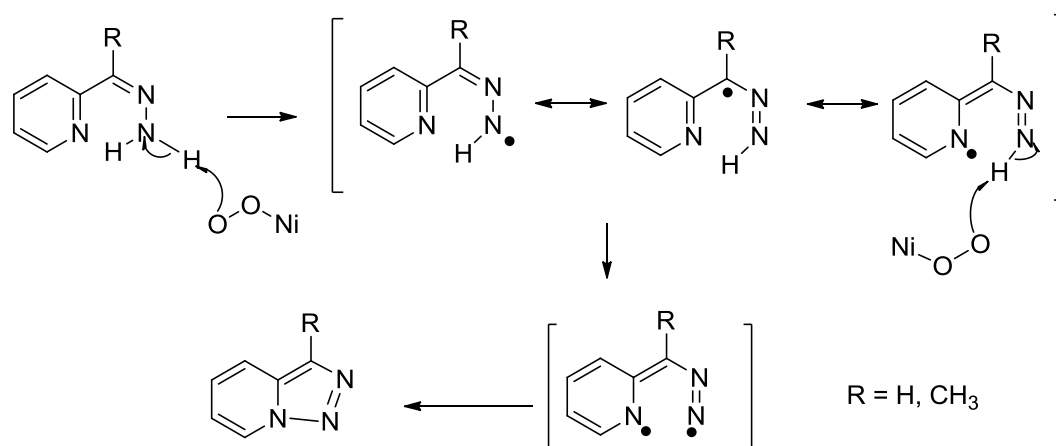


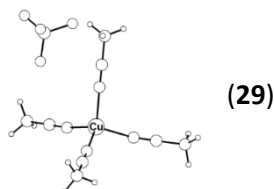
Abb. 3.7.11: Mechanismus der Zyklisierungsreaktion von substituierten 2-AP-Hz-Derivaten mit NiO₂.^[11]

Der Mechanismus der Zyklisierung verläuft vermutlich über eine radikalische Zwischenstufe. Bei der Reaktion von Nickelperoxid zum Beispiel fungiert das Peroxid als Radikalquelle und abstrahiert in Abwesenheit von aprotischen Lösemitteln die Protonen des primären Amins unter anschließender Triazolbildung.^[11]

Untersuchungen zu der Zyklisierungsreaktion aus der Syntheseroute III zeigen:

- Die Reaktion findet in Gegenwart von Cu(II) statt. Dies zeigt sich daran, dass kein Zyklisierungsprodukt isoliert werden konnte, wenn der Ligand ohne die Zugabe von Cu(II)-Ionen unter denselben Reaktionsbedingungen umgesetzt wurde. Auch für die Reaktion mit anderen Übergangsmetallen wie FeCl₂, FeCl₃, NiCl₂ oder CoCl₂ konnten keine Triazolprodukte isoliert werden.
- Wird die Reaktion unter inerten Bedingungen durchgeführt, so kann kein Zyklisierungsprodukt isoliert werden. Sauerstoff scheint für diese Umsetzung von großer Bedeutung zu sein.
- Die Zyklisierungsreaktion ist eine Folgereaktion, die über das [Cu(HL^{6a})Cl₂]-Intermediat verläuft und, wie Battaglia beschreibt, durch Sauerstoff katalysiert wird. Dieses Intermediat begünstigt, wie in den oberen Abschnitten gezeigt, die Labilität und damit die Zersetzungswahrscheinlichkeit des Liganden.

- d) Wird die Reaktion mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ statt CuCl_2 durchgeführt, so kann eine Cu(I)-Verbindung in Form farbloser Kristalle, die röntgenographisch untersucht wurden, isoliert werden. Bei der Verbindung handelt es sich um die literaturbekannte Cu(I)-Verbindung $[\text{Cu}(\text{NCCH}_3)_4](\text{ClO}_4)$ (**29**). Dieser Fund zeigt, dass die Zyklisierungsreaktion über eine radikalische Zwischenstufe erfolgen muss. Das Cu(II)-Kation nimmt dabei die überschüssigen Radikale auf und wird dabei reduziert. Dies stimmt soweit mit dem von Mine *et al.* vorgeschlagenem Mechanismus überein.^[11] Obwohl die Mutterlauge der Lösung an der Luft isotherm verdampft wurde, konnte als erste Fraktion die Verbindung (**29**) isoliert werden. Die Cu(I)-Acetonitrilverbindung weist eine sehr hohe Stabilität auf und fällt sogar aus leicht wasserhaltiger Acetonitrillösung aus. In der Mutterlauge können die Kristalle mehrere Wochen gelagert werden, ohne dass sie vom Luftsauerstoff wieder oxidiert würden.



- e) 2011 beschrieben Sarma *et al.* das Reduktionsvermögen von NO gegenüber Cu(II)-Komplexen. Der Ligand reagiert dabei über eine Diazotierung der primären Aminogruppe und anschließender Substitution zum Dipyridylderivat.^[12]

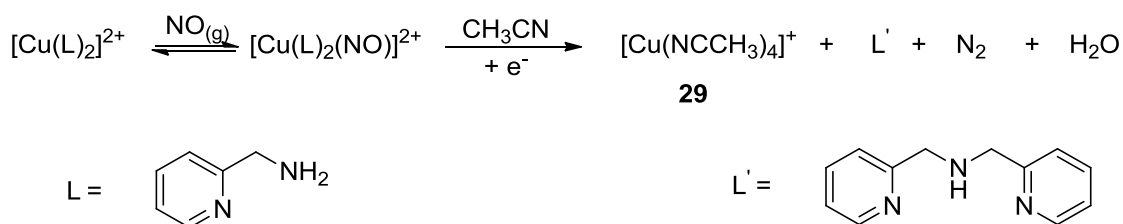


Abb. 3.7.12: Schematische Oxidation von 2-Amino-Pyridin zum Dipyridylderivat.

Die Analogie der in Abbildung 3.7.12 gezeigten Reaktion zu der in dieser Arbeit beobachteten Reaktion besteht in der Reduktion von Cu(II) durch einen Elektronentransfer und Isolierung der entsprechenden Cu(I)-Verbindung. Auch die Modifikation des Liganden, die als scheinbare Folgereaktion dieser Reduktion zu beobachten ist, spricht für einen ähnlichen Ablauf des

Reaktionsmechanismus. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass der durch die saure Hydrolyse des Liganden entstandene Ammoniak durch den Luftsauerstoff *in situ* zu NO oxidiert wird. Eine alternative bzw. zusätzliche Theorie zur Zyklisierungsreaktion basiert auf der Annahme der photo-induzierten Reduktion von Cu(II) zu Cu(I) in Acetonitril.^[13]

- f) Wird **HL**^{6a} mit in einem Molverhältnis von 1:2 mit Cu(ClO₄)₂ ohne Zugabe von zusätzlichem HClO₄ in Acetonitril umgesetzt, so kann neben einer grünen Verbindung das Perchloratsalz **C** isoliert werden.

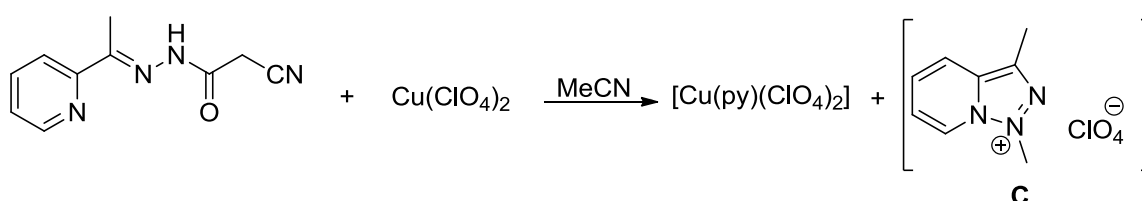


Abb. 3.7.13: Zyklisierungsreaktion von HL^{6a} mit Cu(ClO₄)₂ in Acetonitril zum Methyltriazoladdukt.

Die Struktur von **C** konnte anhand einer Kristallstrukturanalyse nachgewiesen werden. Die Methylierung des Triazolstickstoffs N2 legt den Schluss nahe, dass eine radikalische Abstraktion der Methylgruppe des MeCN stattfindet.

- g) *Welche Rolle Perchlorat dabei spielt, ist noch ungewiss.* Allerdings zeigen Untersuchungen unter denselben Bedingungen mit anderen Säuren wie HCl, HBr, oder HNO₃ keine Zyklisierungsprodukte. Wie die Verbindung (**29**) zeigt, entsteht im Zuge der Reaktion eine Cu(I)-Übergangsspezies, die durch das Reaktionsmedium stabilisiert wird.
- h) *Es liegt eine radikalische Kettenreaktion vor.* Dies zeigt sich an der reduzierenden Wirkung des stark perchlorat-haltigen Reaktionsmediums. Wird das Reaktionsmedium vom ausgefallenen [Cu(MeCN)₄]ClO₄ filtriert und mit einem Überschuss an CuX₂ (X = Cl, Br) versetzt, so tritt nach einiger Zeit eine Entfärbung der Reaktionslösung auf. Dies legt den Schluss nahe, dass es sich bei der beobachteten Reaktion um eine radikalische Kettenreaktion handelt, die in Abhängigkeit von der Konzentration der Perchloratanionen steht.

7.2 Reaktionen von HL^{6a} in Gegenwart von Cu²⁺-Salzen bei pH = 1-7

Im pH-Bereich von 1 bis 7 reagiert der Ligand HL^{6a} ohne Zersetzung oder Zyklisierung mit den entsprechenden Kupfersalzen. Es konnten eine Fülle an Kupfer-HL^{6a}-Komplexen dargestellt werden. Die Verbindungen sind schwer löslich. Wie bei den Koordinationsverbindungen mit HL^{4a} sind diese nach der Reaktion meist nur noch in DMSO oder DMF löslich. Auch hier unterliegen die Komplexe bei erneuten Löseversuchen Zersetzungs- oder Umlagerungsprozessen, sodass ein Auskristallisieren aus diesen Lösungsmitteln unter normalen Bedingungen schwer ist. Grund für die hohe Stabilität ist die hohe Affinität des Liganden zu Cu(II)-Kationen. Die Koordination des Liganden an Cu(II) verläuft unter Ausbildung von zwei fünfgliedrigen Chelatringen, sodass die Koordination kinetisch begünstigt ist.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnten im angegebenen pH-Bereich die Kristallstrukturen von sieben neuen Komplexen mit zweiwertigen Kupfersalzen bestimmt werden. Für die Züchtung von zur Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen der Koordinationsverbindungen waren jeweils unterschiedliche Routen notwendig, die in den folgenden Abschnitten vorgestellt werden.

Tab. 3.7.1: Isolierte Komplexe mit HL^{6a} und die Wahl der Kristallisationsmethode.

Verbindung	Kristallisationsmethode	Lösemittel	Farbe
[Cu(HL ^{6a})Cl ₂] (28)	Überschichtung	Ethanol	Grün
[Cu(HL ^{6a})Br ₂] (30)	Umkristallisation Abkühlen einer gesättigten Lösung	Ethanol/ Chloroform	Gelb
[Cu(L ^{6a})Br ₂] (31)	Oxidation der Cu(I)-Vorstufe	Acetonitril/ Et ₂ O	Grün
[Cu(L ^{6a}) ₂] (33)	Oxidation der Cu(I)-Vorstufe	Acetonitril	Grün
[Cu(L ^{6a})(Ac)] (36)	Isothermes Verdampfen Ohne Rühren	Wasser/ Methanol/Essigsäure	Grün
[Cu(L ^{6a})(SCN)] (37)	Oxidation der Cu(I)-Vorstufe	Acetonitril/ Dichlormethan	Grün
[Cu(L ^{4a})(N ₃)] (38)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	Grün

Für die Verbindung **(28)** wurde **HL^{6a}** in wenig Ameisensäure gelöst und die Lösung mit Methylformiat überschichtet. Anschließend wurde diese Lösung mit einer gesättigten CuCl₂-Lösung in Ethanol überschichtet, so dass drei Phasen entstanden. Durch langsames Vermischen konnten nach einer Woche grüne nadelförmige Kristalle isoliert werden.

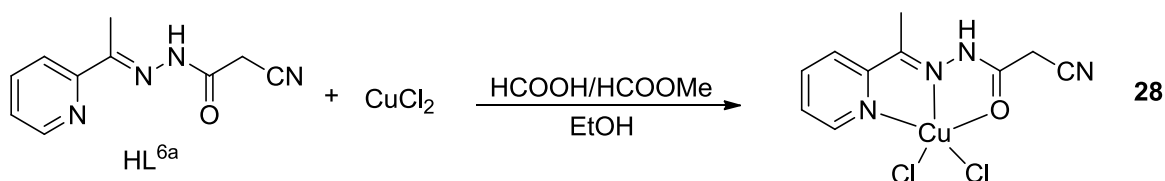


Abb. 3.7.14: Schematische Darstellung von $[\text{Cu}(\text{HL}^{6a})\text{Cl}_2]$ (**(28)**).

Die Trennung der Cu(II)-Salzlösung von der Ligandenlösung ist von großer Bedeutung, da der Ligand sogar in stark angesäuerten Reaktionsmischungen sofort mit den Cu(II)-Salzen reagiert und die Verbindung **(28)** als schwerlösliche Verbindung aus der Reaktionslösung ausfällt. Dies zeigt sich auch daran, dass ohne die Trennung der Reaktionslösungen ebenfalls Kristalle erhalten werden konnten, diese allerdings verwachsen waren oder Verunreinigungen eingeschlossen hatten.

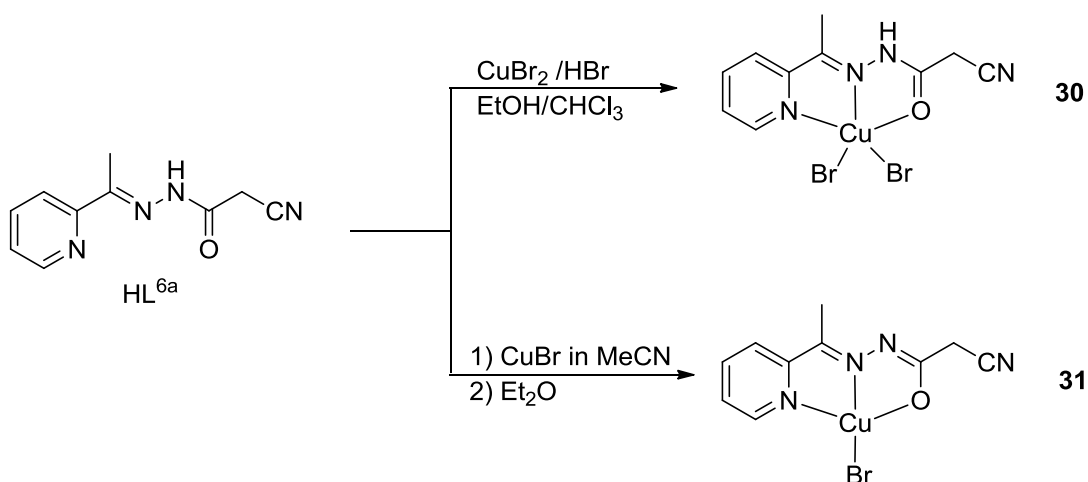


Abb. 3.7.15: Schematische Darstellung von $[\text{Cu}(\text{HL}^{6a})\text{Br}_2]$ (**(30)**) und $[\text{Cu}(\text{L}^{6a})\text{Br}]$ (**(31)**).

Die beiden Modifikationen des Bromidderivates **(30)** und **(31)** wurden auf zwei unterschiedlichen Wegen dargestellt. Für die Verbindung **(30)** wurde der Ligand in

Chloroform suspendiert. Eine leicht mit HBr angesäuerte CuBr₂-Lösung in Ethanol wurde zu dieser Suspension gegeben, wobei sofort ein gelber Niederschlag ausfiel. Zur Vollständigkeit der Reaktion wurde die Reaktionsmischung anschließend für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Nach der heißen Filtration konnten gelb-rote Kristalle von **(23)** aus der Mutterlauge isoliert werden. Die Reaktion von Cu(I)-Halogeniden in Acetonitril liefert die dinuklearen Cu(I)-Koordinationsverbindungen. Die Verbindungen lassen sich in einem starken Überschuss von Acetonitril mühelos wieder in Lösung bringen.

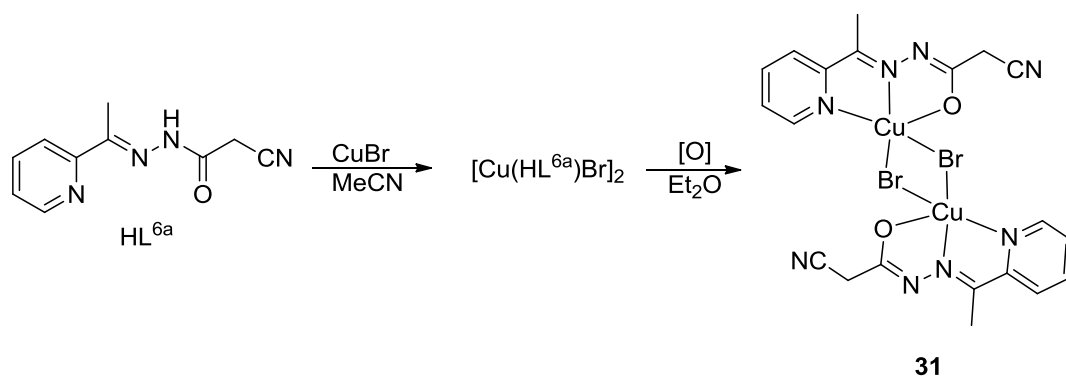


Abb. 3.7.16: Reaktion von Cu(I) mit HL^{6a} und anschließende Oxidation zu Cu(II) durch Sauerstoff.

Die Diffusion von Et₂O in die gelb-rote Reaktionslösung in Gegenwart von Sauerstoff bewirkt über einen Zeitraum von mehreren Tagen eine Farbveränderung der Lösung nach grün. Der Farbwechsel der Lösung ist ein Indiz für die Oxidation von Cu(I) durch den Luftsauerstoff zu Cu(II). Nach vollständiger Diffusion des Et₂O in die Reaktionsmischung konnten Kristalle der Verbindung **(31)** isoliert werden.

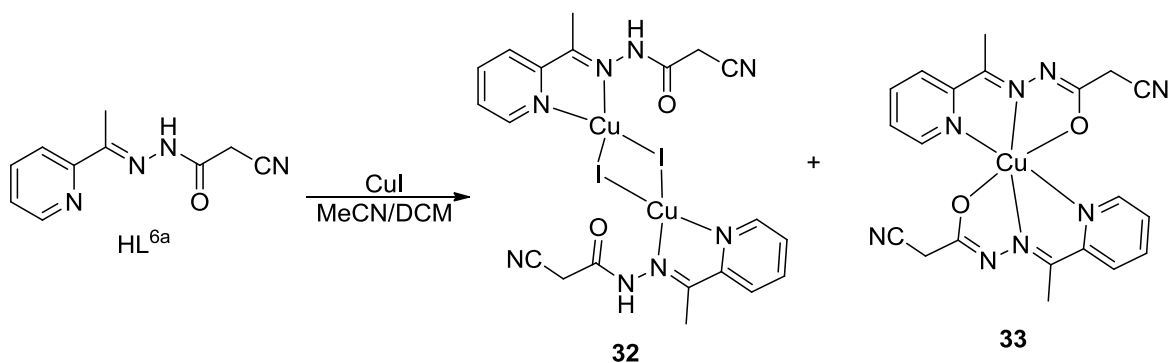


Abb. 3.7.17: Schematische Darstellung von [Cu(HL^{6a})I₂] (**32**) und [Cu(L^{6a})₂] (**33**).

Die Reaktion von CuI in Acetonitril führt zur dinuklearen Verbindung **(32)**, welche als roter Feststoff aus konzentrierten Lösungen ausfällt. Der Versuch, analog zur Verbindung **(31)** die entsprechende Cu(II)-Iodidverbindung durch Diffusion von Ether in die Reaktionsmischung zu isolieren, gelang nicht. Der Farbumschlag der gelb-roten Reaktionslösung nach grün, welcher die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) anzeigt, konnte auch hier beobachtet werden. Allerdings handelte es sich bei den grünen Kristallen um die Verbindung **(33)**.

Durch erneutes Lösen der Verbindung **(32)** in einem Überschuss von Acetonitril und die anschließende isotherme Verdampfung kann die Ausbeute von **(33)** stetig erhöht werden. Anders als bei der Bromidverbindung konnte bei dieser Syntheseroute keine analoge Cu(II)-Iodid-Verbindung isoliert werden. Die Verbindung **(33)** ist ein Folgeprodukt, welches aus der Oxidation der Cu(I)-Vorstufe durch Luftsauerstoff entsteht. Eine Versuchsreihe hat gezeigt, dass die Verbindung **(32)** stabilisiert wird, indem man zum Reaktionsmedium elementares Iod gibt. Möglicherweise entsteht bei der Reaktion ein polyiodidartiges Gerüst, welches die Koordinationssphäre des Cu(I)-Ions vor der Oxidation durch Luftsauerstoff schützt. So kann man auch mit der labilen Iodverbindung **(32)** ohne viel Aufwand an der Luft arbeiten. Die Gegenprobe mit einem Überschuss an Iodidanionen, die in Form von KI oder NaI zur Reaktionslösung gegeben wurden, konnte aus der Mutterlauge ausschließlich die Verbindung **(33)** isoliert werden. Bei der Umwandlung von **(32)** nach **(33)** scheint es sich um eine Gleichgewichtsreaktion zu handeln, die durch Co-Substrate beeinflusst werden kann.

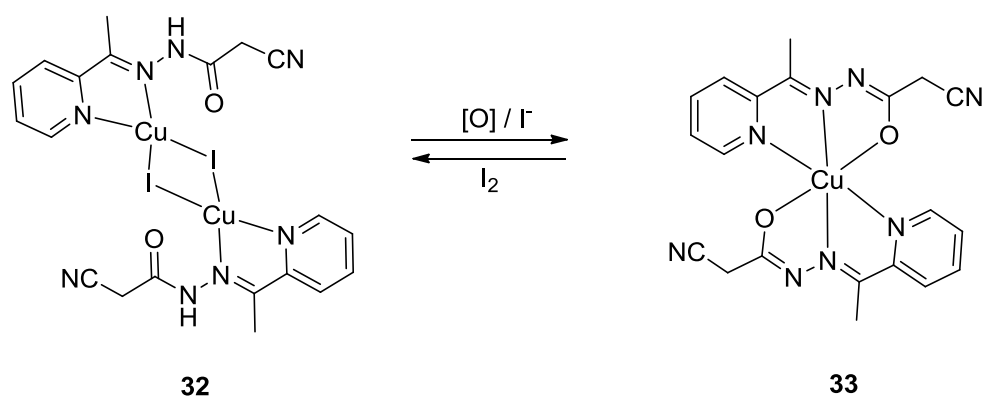


Abb. 3.7.18: Gleichgewichtsreaktion der Bildung von **(32)** und **(33)**.

Cu(II)-Iod-Koordinationsverbindungen sind in der Literatur nur wenig bekannt. Eine intensive Literaturrecherche in der Cambridge Structural Database ergab, dass es nur knapp 20 bekannte Kristallstrukturen von Cu(II)-Iod-Komplexen mit Stickstoffliganden und einer direkten Cu-I-Bindung gibt. In allen anderen Fällen befinden sich Iodidionen außerhalb der Koordinationssphäre des Cu(II)-Kations. Grund dafür ist die reduzierende Eigenschaft der Iodidanionen auf Cu(II)-Kationen. Die bislang bekannten Cu(II)-Iod-Komplexe werden in der Regel durch polydentate *N,N*- oder *N,S*-Donorliganden stabilisiert (siehe Abbildung 3.7.19).

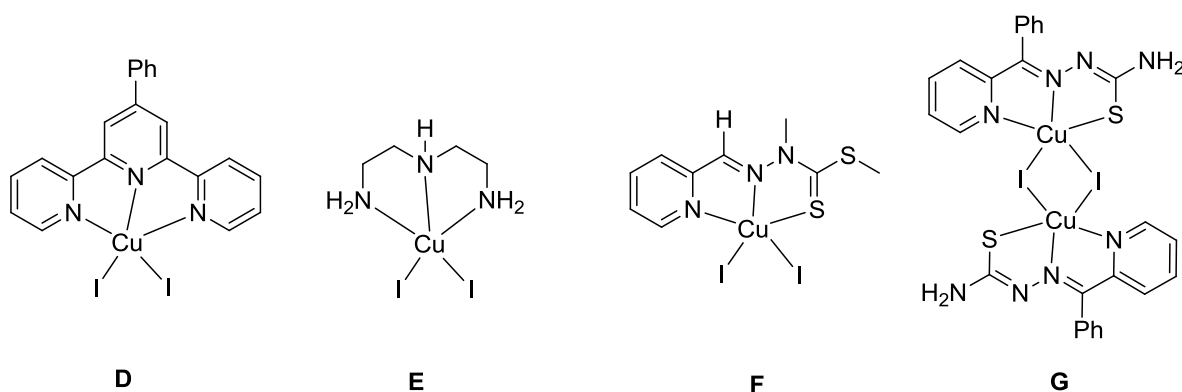


Abb. 3.7.19: Literaturbekannte Cu(II)-Iod-Koordinationsverbindungen.^[14]

In der Literatur ist bislang nur eine Kristallstruktur einer Cu(II)-Iod-Koordinationsverbindung mit einer N₂O₂I₂-Einheit bekannt. Die von Castellani *et al.* publizierte oktaedrische Koordinationsverbindung **H** (siehe Abbildung 3.7.20) wird vermutlich durch die elektronenziehende Wirkung der Substituenten am Liganden in der Koordinationssphäre stabilisiert.^[15]

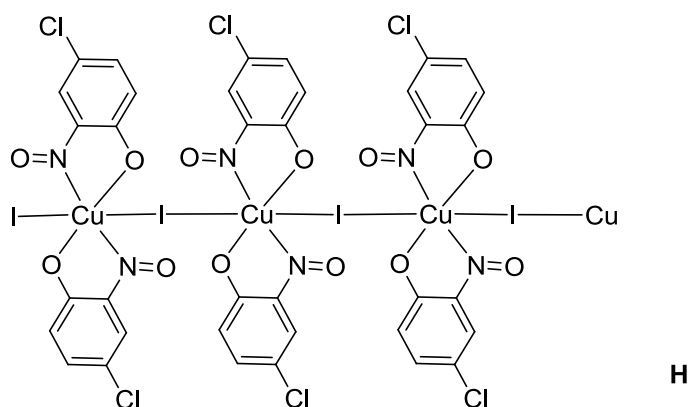


Abb. 3.7.20: Oktaedrische Cu(II)-Iod-Verbindung nach Castellani *et al.* [15]

Im Vergleich zu den Komplexen (**F**) und (**G**) besitzt HL^{6a} anstelle des weichen Schwefelatoms am Kohlenstoff C8 den harten Carbonylsauerstoff, der in der Lage ist, ein hohes Maß an Elektronendichte an das Zentralatom zu übertragen. Folgt man dem Trend der bereits bekannten Koordinationsverbindungen, liegt die Vermutung nahe, dass die Cu(II)-Iod-Bindung nur stabil ist, wenn das Cu(II) keine elektronische Sättigung erhält. Das Cu(II)-Kation gehört zu den „Borderline“-Ionen, das heißt, es kann weder zu den weichen noch zu den harten Lewisäuren gezählt werden. Das Iodidanion hingegen zählt im Vergleich mit F^- , Cl^- oder Br^- zu den weichen Ionen. Folgt man dem HSAB-Prinzip, dann kann die Cu(II)-Iodbindung nur beständig sein, wenn das Cu(II)-Kation einen „weichen“ Charakter besitzt. Dies könnte eine mögliche Erklärung für das Ausbleiben der Koordination des Iodidions an das Kupferkation im $[\text{Cu(II)}-\text{HL}^{6a}]$ -Komplex sein. Zur Überprüfung dieser These wurde unter denselben Reaktionsbedingungen HL^{4a} statt HL^{6a} eingesetzt.

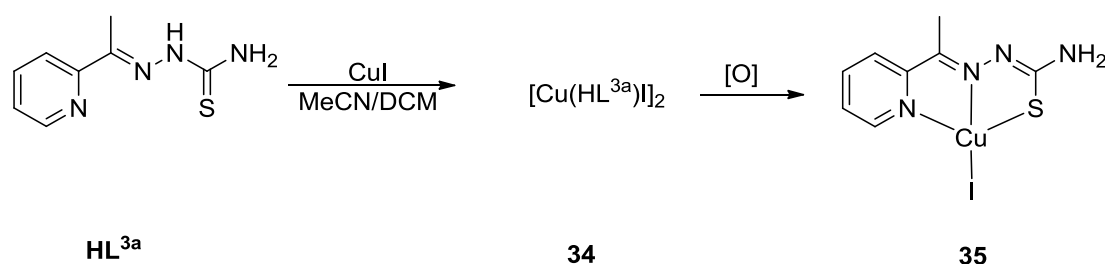


Abb. 3.7.21: Reaktion von HL^{4a} mit Cu(I)-Iodid und anschließende Oxidation zum Cu(II)-Produkt durch Sauerstoff.

Neben der orangen Cu(I)-Verbindung, konnten schwarze Kristalle isoliert werden, bei denen es sich nach einer kristallographischen Strukturanalyse um die Verbindung $[\text{Cu}(\text{L}^{3a})\text{I}]$ (**35**) handelt (siehe Abbildung 3.7.21). Dieser Befund bestätigt die oben aufgeführte Annahme.

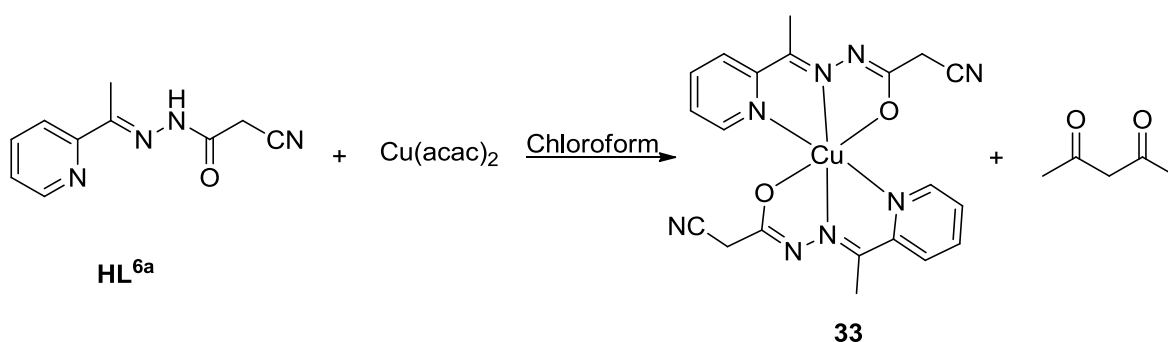


Abb. 3.7.22: Synthese von (**33**) mit $\text{Cu}(\text{acac})_2$ und HL^{6a} in Chloroform.

Eine elegante und direkte Syntheseroute für die Verbindung **(33)** ist die Umsetzung von $\text{Cu}(\text{acac})_2$ mit HL^{6a} in Chloroform. Dabei fungiert das Acetylacetonat als Base und reagiert unter Deprotonierung des Liganden zu Acetylaceton.

Für die Züchtung von Kristallen der Verbindung **(36)** wurde eine essigsaurer Lösung des Liganden in Methanol mit einer essigsaurer Lösung von $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ in Wasser ohne Rühren versetzt. Die grüne Lösung wurde zum isothermen Verdampfen bei Raumtemperatur stehen gelassen. Das Ansäuern der Reaktionsmischung ist notwendig, um ein sofortiges Ausfällen der Verbindung **(36)** in Pulverform zu verhindern. Bei $\text{pH} = 4\text{--}6$ konnten qualitativ gute Kristalle der Verbindung bereits nach wenigen Tagen isoliert werden.

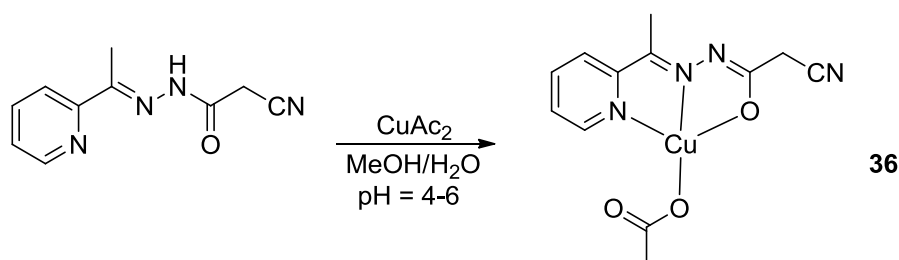
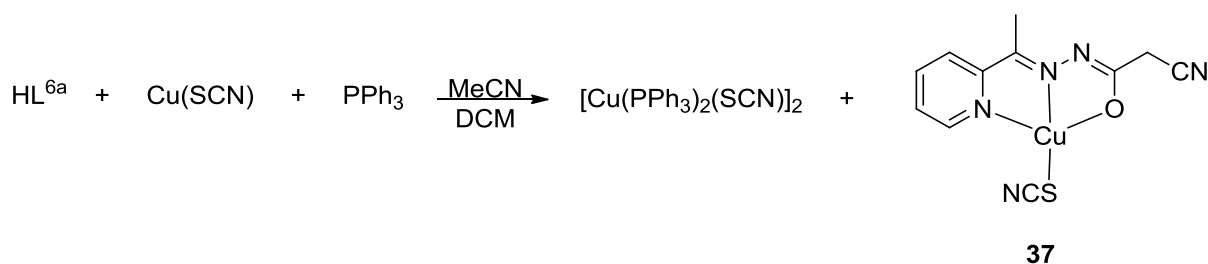
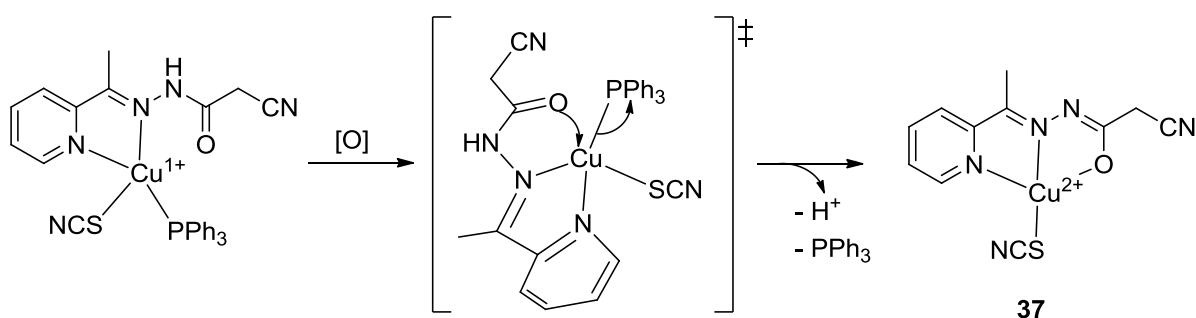


Abb. 3.7.23: Reaktion von HL^{6a} mit $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ in essigsaurer Lösung zu **(36)**.

Diese Syntheseroute wurde ebenfalls für die Cu(II)-Salze CuX_2 mit $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_3, \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ ausprobiert. Bei den Reaktionen von CuX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) fielen trotz des geringen pH-Wertes sofort amorphe Niederschläge von $[\text{Cu}(\text{L}^{6a})\text{X}_2]$ aus. Auch nach mehreren Anläufen und dem Einstellen des pH-Wertes bis $\text{pH} = 1$, konnten keine Kristalle isoliert werden, die zur Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Grund dafür scheint neben der hohen Affinität des HL^{6a} auch die Ligandenstärke der Anionen zu sein. Für $\text{X} = \text{NO}_3$ konnten erst nach einiger Zeit, für die Anionen $\text{X} = \text{ClO}_4, \text{BF}_4$ sogar erst nach starkem Einengen der Reaktionslösungen, Niederschläge isoliert werden. Im Labor durchgeführte Experimente zeigen, dass das Maß der Ausfällung der Komplexe unter denselben Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit vom Anion steht. So nimmt die Geschwindigkeit der Niederschlagbildung in der Reihe $\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{AcO}^- \gg \gg \text{BF}_4^- \sim \text{ClO}_4^-$ ab. Dieser Effekt wurde in der vorliegenden Arbeit nicht näher untersucht.

Abb. 3.7.24: Ein-Topf-Synthese von CuSCN mit PPh₃ und HL^{6a} zu (**37**).

Die Thiocyanatverbindung (**37**) wurde zunächst als Nebenprodukt bei der Reaktion von CuSCN mit PPh₃ und HL^{6a} in einem Acetonitril-Dichlormethangemisch unter normalen Bedingungen erhalten. Nach Beenden der Reaktion wurde die gelbe Mutterlauge zum isothermen Verdampfen bei Raumtemperatur abgestellt. Nach einem Tag war ein Farbwechsel der Reaktionslösung von gelb nach grün zu beobachten, welcher auf die Oxidation von Cu(I) zu Cu(II) durch den Luftsauerstoff zurückzuführen ist. Die isotherme Verdampfung des Lösemittels führt zur fraktionellen Kristallisation, bei der als erste Fraktion die literaturbekannte Verbindung [Cu(PPh₃)₂(SCN)]₂ in reiner Form und anschließend als zweite Fraktion die Verbindung (**37**) und [Cu(PPh₃)₂(SCN)]₂ nebeneinander erhalten wurden. Die Bildung der Cu(II)-Verbindung verläuft analog zu den Cu(I)-Halogeniden über eine Cu(I)-Vorstufe (siehe Abbildung 3.7.25). Dies zeigt sich daran, dass nach erneutem Lösen des orangenen Cu(I)-Produktes in Acetonitril und Stehenlassen an der Luft die orange Lösung unmittelbar ihre Farbe nach grün wechselt. Durch die Oxidation des Cu(I)-Kations in eine höhere Oxidationsstufe nimmt das zentrale Metallkation an Härte zu, wodurch der Carbonylsauerstoff unter Verdrängung des PPh₃ in die Koordination mit einbezogen wird.

Abb. 3.7.25: Oxidation des Cu(I)-Addukts durch Luftsauerstoff zum Cu(II)-Produkt (**37**).

Die kubischen, schwarz-grünen Kristalle waren von sehr guter Qualität und eigneten sich hervorragend zur Strukturanalyse. Diese Methode ist zwar für den Erhalt von für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristallen sehr gut, allerdings fällt neben den grünen Kristallen immer wieder die Verbindung $[\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{SCN})]_2$ mit aus. Sie fungiert möglicherweise als Co-Kristallisat, welches die Kristallisation der Verbindung **(37)** begünstigt.

Durch Anionenaustauschreaktionen mit NaSCN bzw. NaN_3 konnten die Verbindungen **(37)** und **(38)** in reiner Form erhalten werden. Allerdings konnten für **(37)** keine für die Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle isoliert werden, wohl aber für die Verbindung **(38)**.

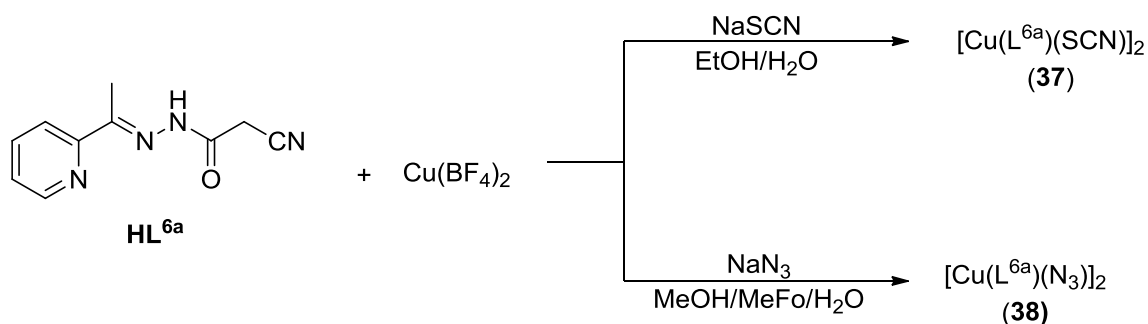


Abb. 3.7.26: Schematische Darstellung der Verbindungen **(37)** und **(38)**.

7.3 Reaktionen von HL^{6a} in Gegenwart von Cu(II)-Salzen unter basischen Bedingungen

Wie in den vergangenen Abschnitten gezeigt werden konnte, reagiert der Ligand HL^{6a} auch bei niedrigen pH-Werten in der deprotonierten Form. Dabei fungiert möglicherweise das Lösemittel oder das Wasser in den Lösemitteln als Base. Dies zeigt sich vor allem auch daran, dass der Anfangs-pH-Wert im Verlauf der Reaktion um einen kleinen Betrag sinkt. In basischer Lösung (pH > 7) unterliegt der Ligand ebenfalls Zersetzungs- und Oxidationsreaktionen. Grund dafür ist zum einen die Hydrolyseempfindlichkeit des Liganden unter basischen Bedingungen. Zum anderen besitzt der Ligand an zwei Stellen acide Protonen, die in basischer Lösung leicht abstrahiert werden können; dies sind die Protonen an N3 und an C9.

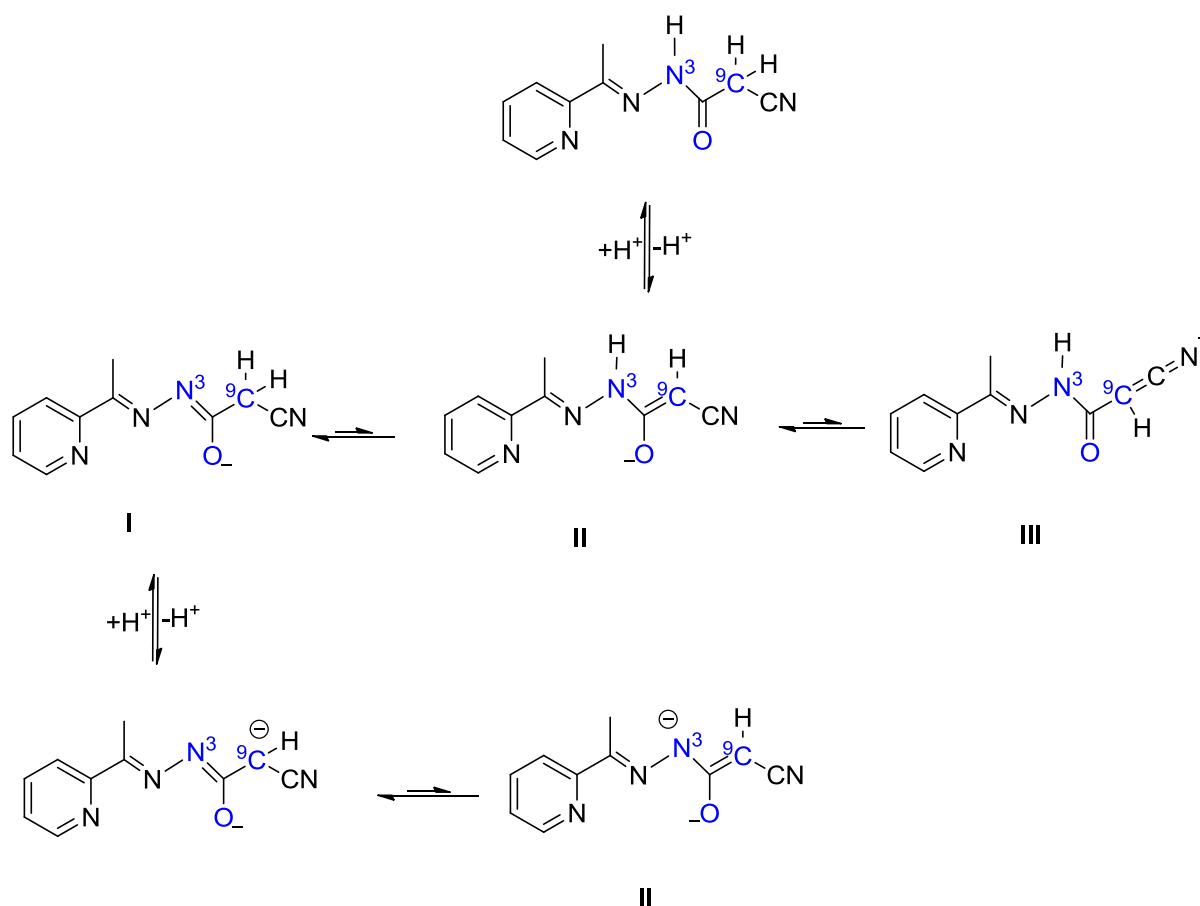


Abb. 3.7.27: Mesomere Grenzstrukturen von HL^{6a}.

Obwohl der sekundäre Kohlenstoff C9 zwei acide Protonen besitzt, die sehr leicht abstrahiert werden können, und die dadurch entstehende negative Ladung durch den Carbonylsauerstoff als auch durch die Cyanogruppe mesomeriestabilisiert ist, wird in

erster Instanz das Amidproton abstrahiert. Eine Erklärung ist die Erweiterung des konjugierten π -Systems vom Pyridinring über den Iminstickstoff bis hin zum Amidstickstoff N3. Das Isomer I ist durch die Delokalisierung des π -Systems energetisch stabiler als die Isomere II und III. Für die Reaktionen von **HL**^{6a} mit diversen Cu(II)-Salzen in alkoholischer Lösung können in Gegenwart anorganischer Basen wie NaOH oder NaHCO₃ Koordinationsverbindungen der Zusammensetzung [Cu(L^{6a})₂] und als Nebenprodukt das Ketazin C₁₄H₁₄N₄ isoliert werden.

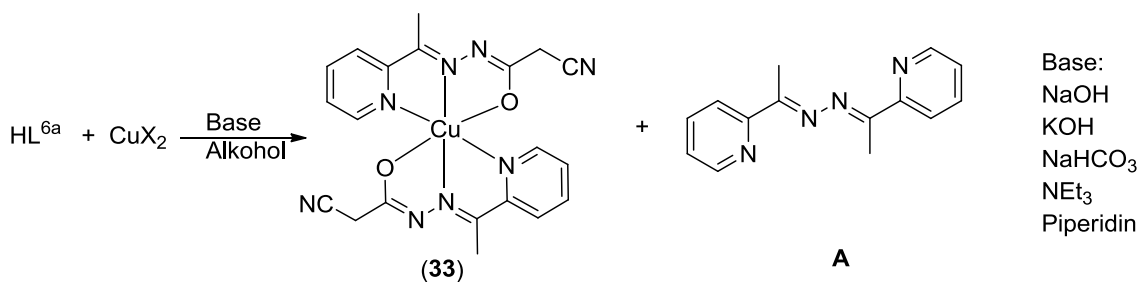
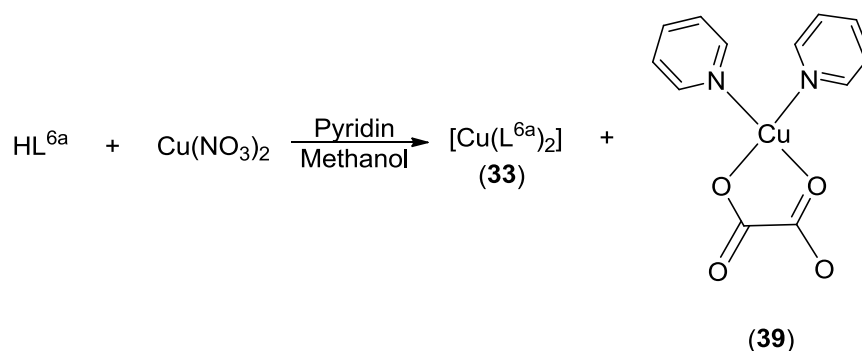


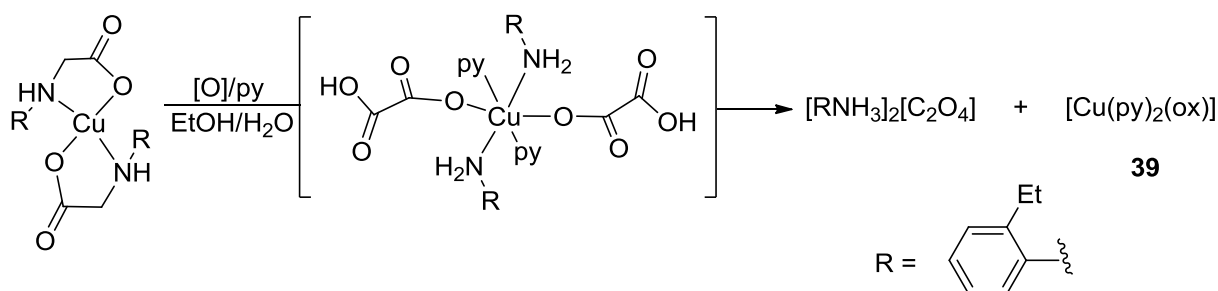
Abb. 3.7.28: Reaktion von **HL**^{6a} in alkoholischer Lösung mit anorganischen Basen.

Durch die Deprotonierung erhöht sich die Affinität des Liganden gegenüber Cu(II)-Salzen, sodass mit den untersuchten Kristallisationsmethoden keine Kristalle isoliert werden konnten. Selbst mit Hilfe der Diffusionsmethode konnten die angestrebten Verbindungen nur als amorphe grüne Pulver isoliert werden. Anders verhält es sich mit der schwachen organischen Base Pyridin. Die Reaktion von **HL**^{6a} in Pyridin-haltiger methanolischer Lösung führt zu einem unerwarteten Produkt (siehe Abbildung 3.7.29).

Die Reaktion von Cu(NO₃)₂ mit **HL**^{6a} mit Pyridin als Base führt zur Isolierung von **(33)**, welches direkt nach der Reaktion als grüner Feststoff ausfällt. Aus der Reaktionsmischung können nach isothermem Verdampfen der Reaktionslösung blau-grüne Kristalle der Verbindung **(39)** isoliert werden. Nach dem kompletten Verdampfen der Mutterlauge und erneutem Aufnehmen des Reaktionsrückstandes in Methanol kann ein brauner Feststoff isoliert werden, bei dem es sich wohl um eine Cu(II)-Verbindung handelt. Dies zeigt sich daran, dass der Versuch, den braunen Rückstand durch NMR-Analytik zu charakterisieren, aufgrund der durch die paramagnetische Cu(II)-Kationen hervorgerufenen Linienverbreiterung eine Interpretation des Spektrums unmöglich macht.

Abb. 3.7.29: Cu(II)-katalysierte Zersetzung von HL^{6a} zum Oxalataddukt (39).

Verbindung (39) wurde 1995 von Suárez-Valera *et al.* publiziert. Sie wurde als Zersetzungsprodukt bei der Reaktion von $[\text{Cu}(\text{epgly})_2]$ (epgly = *N*-2-Ethylphenylglycinat) mit Pyridin isoliert (siehe Abbildung 3.7.30).^[16]

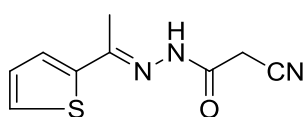
Abb. 3.7.30: Bildung von (39) nach dem Mechanismus von Suárez-Valera.^[16]

Der von Suárez-Valera vorgeschlagene Mechanismus verläuft über eine Oxidation des α -Kohlenstoffes durch Luftsauerstoff und die anschließende hydrolytische Spaltung der C-N-Bindung unter Abspaltung des Oxalatanions, welches sich bereits in der Koordinationssphäre des Cu(II)-Kations befindet und zum Komplex (39) reagiert. Die Hydrolyseempfindlichkeit des Liganden konnte schon in den vorangegangenen Abschnitten beobachtet werden. Unter der Annahme, dass es sich bei der beobachteten Reaktion von HL^{6a} um einen ähnlichen Mechanismus handeln könnte, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

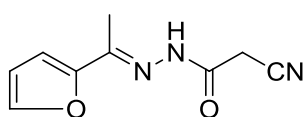
- a) *Die Reaktion läuft unter Sauerstoff ab.* Wird die Reaktion unter denselben Reaktionsbedingungen, allerdings unter einer Argonatmosphäre durchgeführt, so kann der Oxalat-Komplex (39) nicht isoliert werden. Nach dem

vollständigen Entfernen des Lösemittels kann der oktaedrische Cu(II)-Komplex $[\text{Cu}(\text{L}^{4a})_2]$ (**33**) in hohen Ausbeuten isoliert werden.

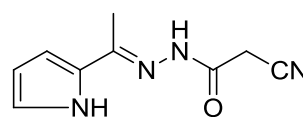
- b) *Die Reaktion läuft unter Cu(II)-Katalyse ab.* Die Durchführung des Versuchs unter denselben Reaktionsbedingungen, allerdings ohne die Zugabe von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ führt zum literaturbekannten Pyridinketazin $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4$.
- c) *Die Natur des Kupfersalzes ist entscheidend.* Wird die Reaktion mit diversen zweiwertigen Kupfersalzen durchgeführt, so kann man in den meisten Fällen nur für schwach koordinierende Anionen wie NO_3^- , BF_4^- , AcO^- und ClO_4^- das Zersetzungsprodukt (**39**) isolieren. Für stärker koordinierende Anionen wie Chlorid oder Bromid konnten bislang nur die literaturbekannten Komplexe $[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{X})_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) isoliert werden. Durch Ausfällen der $[\text{Cu}(\text{py})_2\text{X}_2]$ -Verbindungen wird die Ionenanzahl an Cu(II)-Kationen in der Lösung sukzessiv erniedrigt. Daraus lässt sich schließen, dass die oxidative Zersetzung des Liganden nur in der Lösung stattfindet, wenn der Ligand und die Cu(II)-Kationen in stöchiometrischen Verhältnissen vorliegen.
- d) *Die oxidative Zersetzungsreaktion findet mit weichen Heteroaromaten statt.* Zur Überprüfung, ob es sich bei der Reaktion um eine allgemeingültige Reaktion dieser Ligandenklasse handelt, wurden weitere heterozyklische Verbindungen mit dem Hydrazidderivaten Cyanoacetohydrazid dargestellt und unter denselben Reaktionsbedingungen untersucht.



2-AT-CAHz (HL^{7a})



2-Fu-CAHz (HL^{8a})

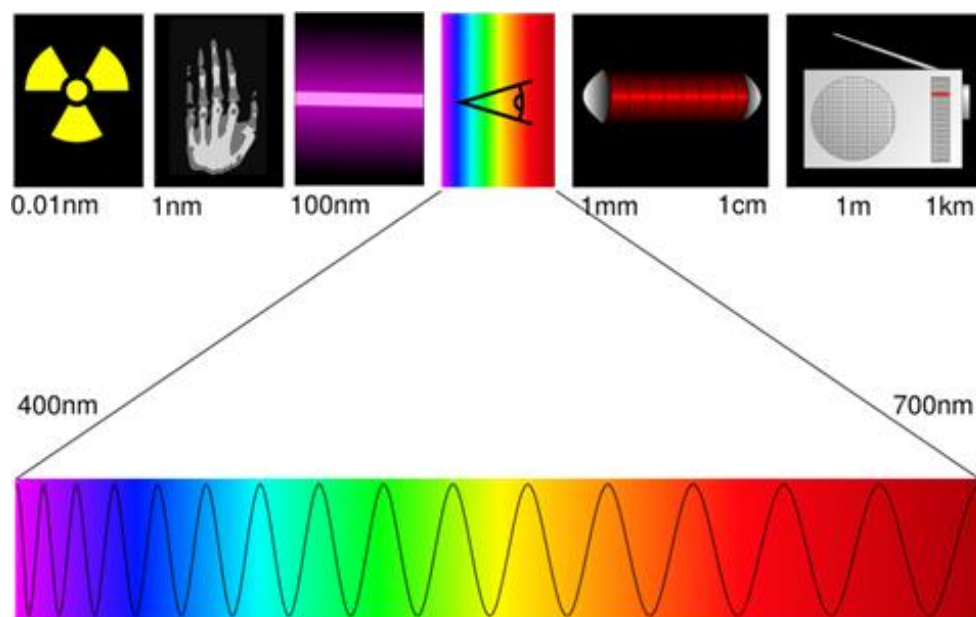


2-Pyr-CAHz (HL^{9a})

Für das Thiophenderivat **HL^{7a}** konnte ebenfalls die Oxalatverbindung (**39**) isoliert werden.

KAPITEL IV

SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN



1 IR-Spektroskopie

1.1 IR-Spektren der Komplexe des Hydrazonliganden HL^{2a}

Die IR-Spektren des freien Liganden und der Koordinationsverbindungen **(3)** bis **(7)** zeigen signifikante Unterschiede. Im Spektrum des freien Liganden sind Banden in den Bereichen 3360 cm^{-1} , 1637 cm^{-1} und 781 cm^{-1} zu sehen, die der NH-Streckschwingung, der C=N-Schwingung und der N-H-Deformationsschwingung zugeordnet werden können. Die Frequenz der C=N-Schwingung ist in den Koordinationsverbindungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Verschiebung liegt zwischen 11 und 40 cm^{-1} . Das deutet darauf hin, dass der Ligand über den Azomethinstickstoff N2 an das Zentralatom koordiniert. Der Grund für die Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen liegt in der Übertragung von Elektronendichte in das leere d-Orbital des Cu(II)-Ions. Der Betrag der Verschiebung scheint mit dem Elektronenbeitrag der Co-Liganden zu korrelieren. So ist die Verschiebung durch das Oxalatanion deutlich größer als die Verschiebung durch das Thiocyanatanion. Eine mögliche Erklärung ist die Konkurrenz der Co-Liganden um den Elektronenbeitrag in den d-Orbitalen, die zur Ausbildung von π -Hin- und -Rückbindungen benötigt werden.

Das Sulfatderivat $[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$ **(5)** zeigt charakteristische Banden für bidentat verbrückende Sulfatanionen in den Bereichen 1155 , 1099 und 979 cm^{-1} .^[1]

$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{ox})]$ **(6)** zeigt im Vergleich zum Liganden starke Banden im Bereich 1710 - 1647 cm^{-1} , die den Carbonylschwingungen des Oxalatanions zugeordnet werden können. Die Aufspaltung und Verschiebung der Banden deutet darauf hin, dass sowohl koordinierte als auch unkoordinierte Carbonylsauerstoffatome in der Verbindung existieren. Die Bande bei 1710 cm^{-1} deutet auf eine unkoordinierte C=O-Gruppe hin. Die Banden bei 1679 und 1647 cm^{-1} entsprechen jenen von literaturbekannten Koordinationsverbindungen mit koordinierten Oxalatanionen.^[2]

Das Spektrum der Verbindung $[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{SCN})\text{SCN}]$ **(7)** zeigt drei Banden im Bereich von 2171 bis 2073 cm^{-1} , die dem Thiocyanatanion zugeordnet werden können. Die Bande bei 2171 cm^{-1} entspricht der Verschiebung einer bidentat-verbrückenden SCN-Einheit.^[4]

Die Banden bei 2099 cm^{-1} und 2073 cm^{-1} deuten darauf hin, dass das Thiocyanatanion sowohl über das Stickstoff- als auch über das Schwefelatom an das Kupferkation koordiniert. Die Banden sind zu höheren Wellenzahlen verschoben als die entsprechenden Banden des unkoordinierten SCN-Liganden. Grund dafür ist die Erniedrigung der Abstoßung zwischen den freien Elektronenpaaren des Stickstoffatoms, da der Stickstoff ein freies Elektronenpaar für die Ausbildung der Koordinationsverbindung zum Cu(II)-Ion bereitstellt.^[5]

Tab. 4.1.1: IR-Banden für Komplexe mit HL^{2a} und deren Zuordnung [ν] = cm^{-1} .

	$\nu(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{Anionen})$
HL^{2a}	3368 3210	1638 1574	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{Cl}_2]$ (3)	3372 3324	1626 1599	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{Br}_2]$ (4)	3354 3299	1616 1601	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$ (5)	3366 3322	1601 1562	3479-3087 930-900	1155 ^a 1099 ^a 979 ^a
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{ox})]$ (6)	3346	1599	-	1710 ^b 1679 ^b 1647 ^b
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{SCN})_2]$ (7)	3359 3262	1627 1601	-	2171 ^c 2097 ^c 2073 ^c

a) $\nu(\text{SO}_4)$, b) $\nu(\text{COO})$ Oxalat c) $\nu(\text{SCN})$ und $\nu(\text{CN})$ -Schwingung SCN.

1.2 IR-Spektren der TSCz-Derivate H_2L^{3a} und HL^{4a} und ihrer Komplexe

Das IR-Spektrum der Koordinationsverbindungen und des Liganden wurden miteinander verglichen. Die signifikanten Unterschiede in der Verschiebung der IR-Banden weisen auf die unterschiedlichen Koordinationsmodi hin. Der Ligand kann als neutraler Ligand in der Thion- oder Thiolform koordinieren. Er kann aber auch in der anionischen oder in der dianionischen Thiolform an das Metallkation koordinieren (siehe Abbildung 4.1.1). Diese Modi können anhand der Verschiebungen der entsprechenden Banden im Vergleich zum unkoordinierten Liganden belegt werden.

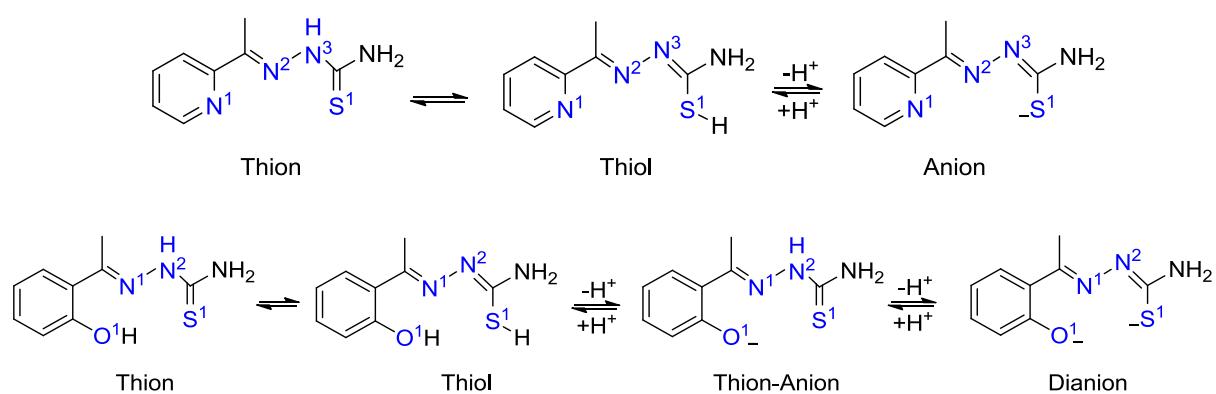


Abb. 4.1.1: Tautomerie der Thiosemicarbazonderivate.

Da das Reaktionsmedium für die Kristallisation der Komplexe mit HL^{4a} überwiegend im Bereich von $\text{pH} = 5 - 6$ lag, reagiert der Ligand in den meisten Fällen neutral.

Die Hauptschwingungsbanden des freien Liganden und der Koordinationsverbindungen sind in Tabelle 4.1.2 gegenübergestellt. Der unkoordinierte Ligand und die Komplexe zeigen starke Banden im Bereich $3180 - 3457 \text{ cm}^{-1}$. Diese Banden können den $\nu(\text{NH})$ -Schwingungen und den vielfältigen Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{NH}\dots\text{N}$, $\text{NH}\dots\text{S}$ und $\text{NH}\dots\text{O}$) zugeordnet werden. Die Aufspaltung der Banden ist charakteristisch für primäre und sekundäre Amide. Der IR-Bereich von 2800 bis 1700 cm^{-1} zeigt außer bei der Azidverbindung keine nennenswerten Banden. Die Bande bei 2047 cm^{-1} im Spektrum des Azidderivates kann der charakteristischen N_3 -Schwingung zugeordnet werden. Der Bereich von 1700 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} ist aufgrund der komplexen Struktur des Liganden und der Komplexe schwer zu interpretieren. Die Zuordnung der Banden des deprotonierten Liganden sind zu

einem gewissen Grad untersucht worden, widersprechen sich aber in vielen Fällen.^[6]

Im Vergleich zu dem unkoordinierten Liganden sind in den Koordinationsverbindungen Verschiebungen der Banden, die dem Pyridin- und dem Azomethinstickstoff zugeordnet werden können, aufgrund der Koordination zu erwarten. Bei den Verbindungen **(15)**, **(16)** und **(17)** ist dies deutlich zu sehen. Die Spektren dieser Verbindungen zeigen eine neue starke Bande bei $\sim 1440\text{ cm}^{-1}$ welche einer neuen (C=N)-Bindung zugeordnet werden kann; ein Indiz dafür, dass der Ligand in der Thiolform koordiniert. Bei den anderen Verbindungen konnte keine eindeutige Zuordnung gemacht werden, da sich in diesem Bereich die $\nu(\text{C=N})$ -, $\nu(\text{C=C})$ - aber auch $\delta(\text{N-H})$ -Schwingungen überlagern. Signifikante Änderungen konnten bei allen Spektren im Bereich von 1640 bis 1560 cm^{-1} beobachtet werden. Im Liganden liegen diese (C=N)-Banden bei 1605 und 1582 cm^{-1} , wobei die kleinere Wellenzahl als Schulter zu beobachten ist. In den Komplexen sind diese Banden zu höheren Wellenzahlen verschoben. Diese Verschiebung wird durch die Koordination des Liganden über den Pyridinstickstoff N1 und über den Azomethinstickstoff N2 an das Metallkation bewirkt. Für die C=S-Bande kann keine eindeutige Zuordnung vorgenommen werden. Diese Frequenz zeigt sich in der Regel im Bereich $1400 - 1150\text{ cm}^{-1}$ bei Thioharnstoffen bzw. $860 - 800\text{ cm}^{-1}$ bei einigen untersuchten TSCz-Derivaten. Die Spektralbreite dieser Bande ist durch die Kupplung mit anderen Vibrationen verknüpft. Eine Übernahme des Schwingungsbereiches von Mashima wäre allerdings nicht aussagekräftig, da dieser vor allem nicht aromatische Grundgerüste untersucht hat und keine genaue Aussage darüber getroffen werden kann, wie die aromatischen Schwingungen (C=C) und (C=N) die (C=S)-Bande beeinflussen.

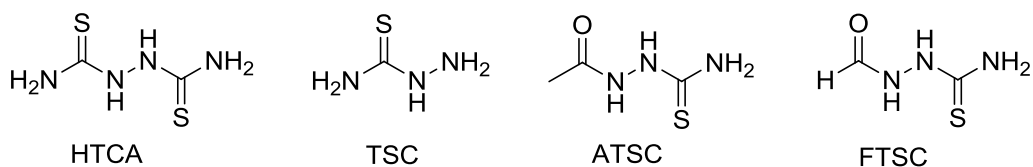


Abb.4.1.2: Untersuchte Thiosemicarbazone von Mashima^[6b].

Tab. 4.1.2.: IR-Banden der Komplexe mit TSCz-Liganden und deren Zuordnung ν/cm^{-1} .

	$\nu(\text{N-H}) + \nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C=S})$	$\nu(\text{Anionen})$
H_2L^{3a}	3405 bis 3150	1590	821	-
HL^{4a}	3460 bis 3145	1605	836	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{3a})\text{OOCH}]$ (8)	3461 bis 3184	1561 1330	-	-
$[\text{Cu}(\text{L}^{3a})_2]$ (9)	3329 Bis 3040	1566 1316	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Cl}_2]$ (12)	3372 3324	1633 1605	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Br}_2]$ (13)	3354 3299	1616 1601	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ (14)	3502 bis 3182	1629 1583	-	1187 ^a 1115 ^a 1032 ^a 944 ^a
$[\text{Cu}_3(\text{L}^{4a})_3(\text{HPO}_4)](\text{BF}_4) \cdot 4^\circ(\text{H}_2\text{O})$ (15)	3583 bis 3170	1632 1599	-	-
$[\{\text{Cu}(\text{L}^{4a})\}_2(\text{ox})]$ (16)	3418 Bis 3162	1630 1601	-	1643 ^c
$[\text{Cu}(\text{L}^{4a})(\text{N}_3)]$ (17)	3433 bis 3164	1634 1599	-	2085 ^d 1185 ^d
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2^\circ(\text{H}_2\text{O})$ (18)	3616 bis 3205	1621	-	1133 ^e 1112 ^e 1094 ^e 1057 ^e 1023 ^e
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(3,5\text{-dmp})(\text{BF}_4)]$ (19)	3620 bis 3209	1635 1599	-	-
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{cof})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})$ (20)	3419 bis 3116	1637 1603	-	-

^{a)} $\nu(\text{SO}_4)$, ^{b)}, ^{c)} $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}) + \nu_{\text{asym}}(\text{COO})$, ^{d)} $\nu(\text{N}_3)$, ^{e)} $\nu(\text{ClO}_4)$

1.3 IR-Spektren der CAHz-Derivate H_2L^{5a} und HL^{6a} und ihrer Komplexe

Wie die Thiosemicarbazonderivate H_2L^{3a} und HL^{4a} können auch die CAHz-Liganden H_2L^{5a} , H_2L^{5b} und HL^{6a} als neutrale Liganden in der Keto- oder Enolform vorliegen. Durch Deprotonierung kann der Ligand in der anionischen oder dianionischen Enolform reagieren. Der Vergleich der Hauptschwingungsbanden des Liganden im IR-Spektrum mit denen der Koordinationsverbindungen gibt Aufschluss darüber, ob der Ligand in der Keto- oder in der Enolform koordiniert.

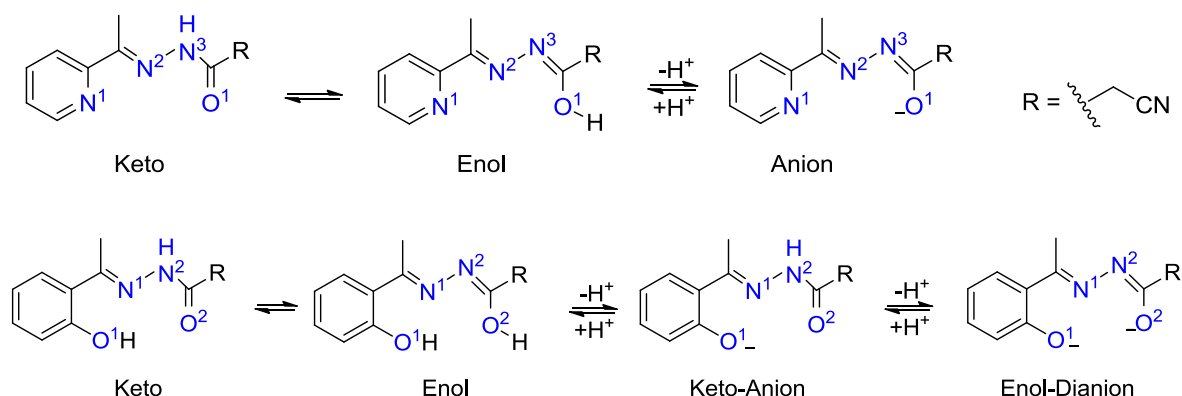


Abb.4.1.3: Keto-Enol-Tautomerie für die CAHz-Liganden H_2L^{5a} und HL^{6a} .

Der Ligand zeigt eine breite Bande im Bereich $3650\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, die aus den vielfältigen Wasserstoffbrückenbindungen resultiert. Die scharfe Bande bei 3201 cm^{-1} kann der asymmetrischen Valenzschwingung $\nu(\text{NH})$ zugeordnet werden. In den Komplexen (28) und (30) ist diese Bande um $20\text{--}110\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenlängen verschoben. Grund dafür ist die Schwächung der N-H-Bindung durch die Koordination des Liganden an das Metallkation. Die Verschiebung für die Verbindungen (28) und (30) ist auf die starke Schwächung der N-H-Bindung zurückzuführen. In den Komplexen (33), (36), (37) und (38) ist $\nu(\text{NH})$ nicht mehr vorhanden. Die Verschiebung bzw. die Abwesenheit der $\nu(\text{NH})$ -Bande korreliert mit der $\nu(\text{C=O})$ -Bande. Das IR-Spektrum des Liganden zeigt die charakteristische Carbonylbande bei 1690 cm^{-1} . In den Komplexen (28) und (30) ist diese um etwa 75 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies zeigt, dass diese Liganden in der Ketoform koordinieren, allerdings ist die C=O-Bindung aufgrund der Koordination an das Metallkation geschwächt. In den verbleibenden Verbindungen ist die $\nu(\text{C=O})$ -Bande nicht mehr vorhanden, stattdessen sind in den Spektren neue Banden

im Bereich von etwa 1380 cm^{-1} zu sehen. Diese sind der neugebildeten N=C-Bindung zuzuordnen und deuten darauf hin, dass der Ligand in der Enolform reagiert. Im unkoordinierten Liganden weist die breite Bande bei 1577 cm^{-1} auf $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Schwingungen hin. Diese Bande ist in allen Koordinationsverbindungen um Beträge von $30\text{--}70\text{ cm}^{-1}$ zu kleineren Wellenzahlen verschoben. Die Erniedrigung der Wellenzahl ist auf die Koordination des Liganden über den Pyridin- und dem Azomethinstickstoff an das Metallkation zurückzuführen, da die Ausbildung der koordinativen Bindung zum Metallkation die C=N-Bindungen schwächen.^[7] Ausnahmen stellen die isolierten Komplexe **(22)**, **(24)** und **(24a)** dar. Ein Vergleich der IR-Spektren der Verbindungen mit jenen von H_2L^{5a} und H_2L^{5b} bestätigt ebenfalls, dass die Liganden oxidiert wurden. So können die neuen Banden der Komplexe **(22)**, **(24)** und **(24a)** bei 1688 , 1660 und 1734 cm^{-1} den C=O-Schwingungen von neuen Carbonylbanden zugeordnet werden (siehe Tabelle 4.1.3). Auf die einzelnen Verschiebungen weiterer Banden soll in diesem Abschnitt nicht näher eingegangen werden, da sie schon in den vorherigen Kapiteln zu Genüge diskutiert wurden. Die charakteristischen Verschiebungen der C=N- und N-H-Banden unterscheiden sich in ihrer Art nicht von jenen anderer literaturbekannter Hydrazidderivate.

Tab. 4.1.3.: IR-Banden der Komplexe der CAHz-Liganden und deren Zuordnung [ν] = cm^{-1}

	$\nu(\text{N-H}) + \nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{CN})_{\text{Nitril}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Anionen})$
H_2L^{5a}	3494 bis 3197	2261	1672	1599	-
H_2L^{5b}	3494 bis 3073	2261	1678	1610	-
HL^{6a}	3367 bis 3201	2263	1690	1578	-
$[\text{Cu}(\text{L}^{5a})(\text{py})]$ (21)	3419	2255	-	1595 1544 1371 ^a	-
$[\text{Cu}(2\text{-SK-MeOx-Hz})(\text{py})]$ (22)	3624 bis 3220	-	1734	1599 1544 1384 ^a	-
$[\text{Cu}(\text{L}^{5b})(\text{py})]$ (23)	3624 bis 3115	2255	-	1615 1562 1359 ^a	-

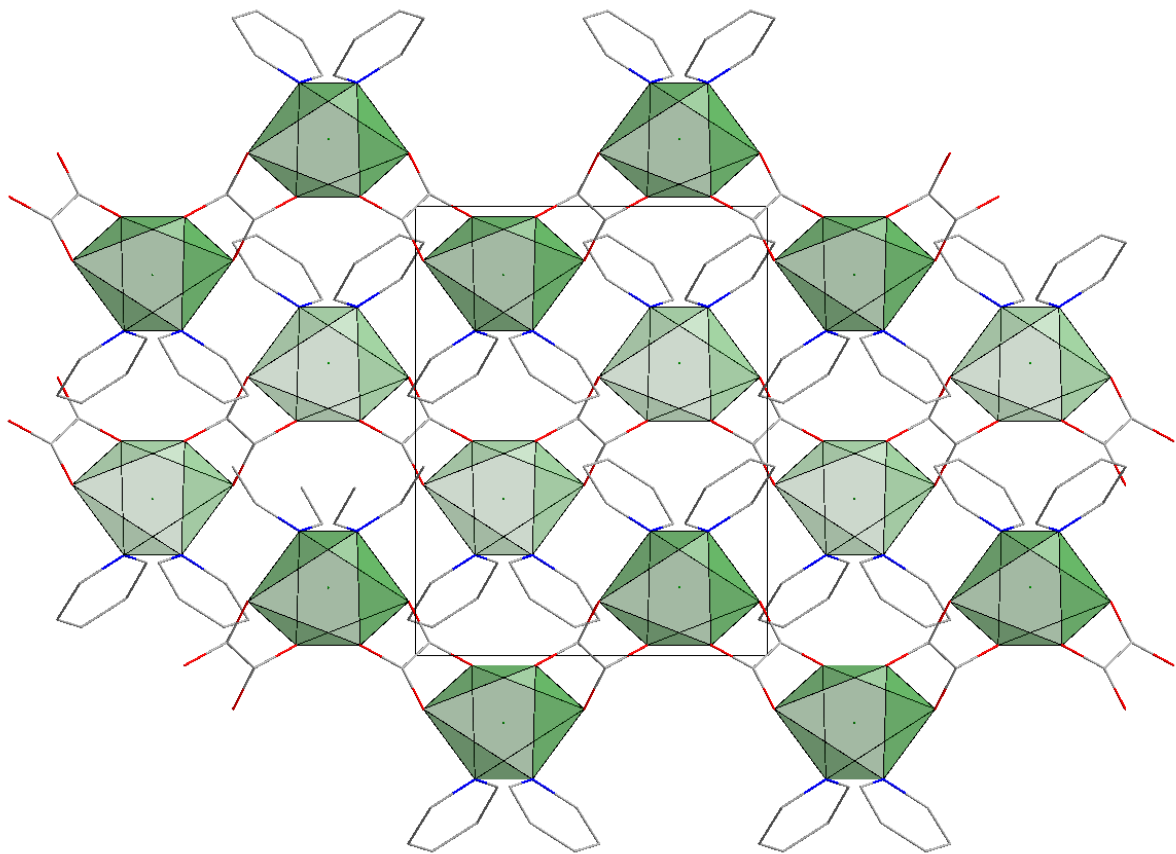
Fortsetzung Tab. 4.1.3.: IR-Banden der Komplexe der CAHz-Liganden.

	$\nu(\text{N-H}) + \nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{CN})_{\text{Nitril}}$	$\nu(\text{C=O})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{Anionen})$
[Cu₃(H₂O)₂(py)₂(2-SA-Ox-Hz)₂](H₂O)₂ (24)	3600 bis 3124	-	-	1615 1553 1437 ^a	-
[Cu₃(H₂O)₂(DMSO)₂(2-SA-Ox-Hz)₂] (24a)	3600 bis 3124	-	1660	1616 1553 1402 ^a	-
[Cu(HL^{6a})Cl₂] (28)	3606 bis 3090	2258	1616	1537 1392 ^a	-
[Cu(HL^{6a})Br₂] (30)	3615 bis 3090	2258	1613	1530 1391 ^a	-
[Cu(L^{6a})Br] (31)	3594 bis 3302	2255	-	1529 1377 ^a	-
[Cu(L^{6a})₂] (33)	3600 bis 3340	2252	-	1505 1383 ^a	-
[Cu(L^{6a})(OAc)] (36)	3618 bis 3283	2249	-	1511 1383 ^a	1612 ^b 1446 ^b
[Cu(L^{6a})SCN] (37)	3625 bis 3292	2258	-	1521 1375 ^a	2111 ^c 2065 ^c
[Cu(L^{6a})N₃] (38)	3601 bis 3288	2262	-	1511 1375 ^a	2070 ^d 2057 ^d

^a) Neue C=N-Bande im Komplex von [RC=N-N=C-O], ^b) $\nu(\text{COO})$, ^c) $\nu(\text{SCN})$, ^d) $\nu(\text{N}_3)$.

KAPITEL V

KRISTALLSTRUKTUR- ANALYSE



Durch die Wahl geeigneter Kristallisationsmethoden konnten zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle gezüchtet werden, die zur Klärung des räumlichen Aufbaus der vielfältigen Cu(II)-Komplexe führten. In Abhängigkeit der eingesetzten Liganden und Anionen konnten mononukleare, dinukleare und auch polynukleare Verbindungen erhalten werden. Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnten mono- und dinukleare Verbindungen für die dreizähligen Pyridinderivate 2-AP-TSCz, 2-AP-CAHz und für das Salicylketonderivat 2-SK-TSCz isoliert werden. Polynukleare Verbindungen konnten mit den zweizähligen Liganden 2-AP-Hz, 2-AP-TSCz, 2-SA-CAHz und 2-AP-CAHz isoliert werden. In Abbildung 5.1.1 sind die Farbcodes abgebildet, die im Folgenden zur Darstellung der Komplexe benutzt werden.

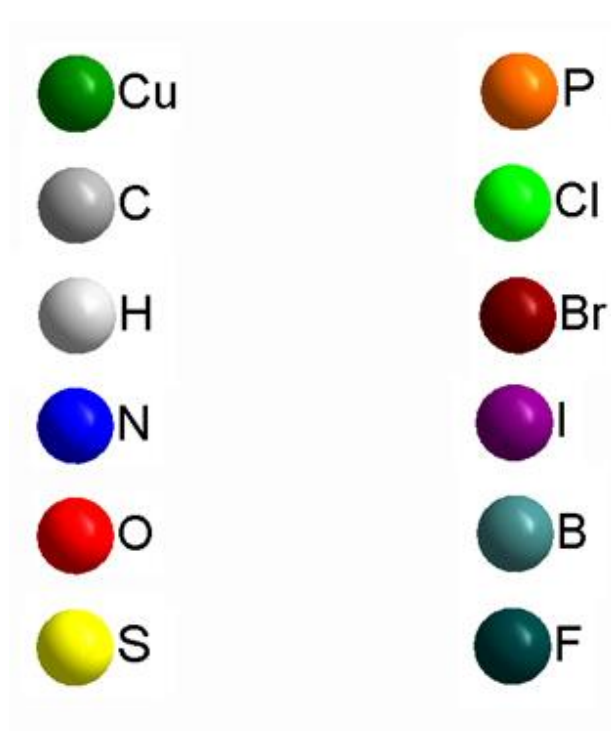


Abb. 5.1.1: Verwendete Farbcodes.

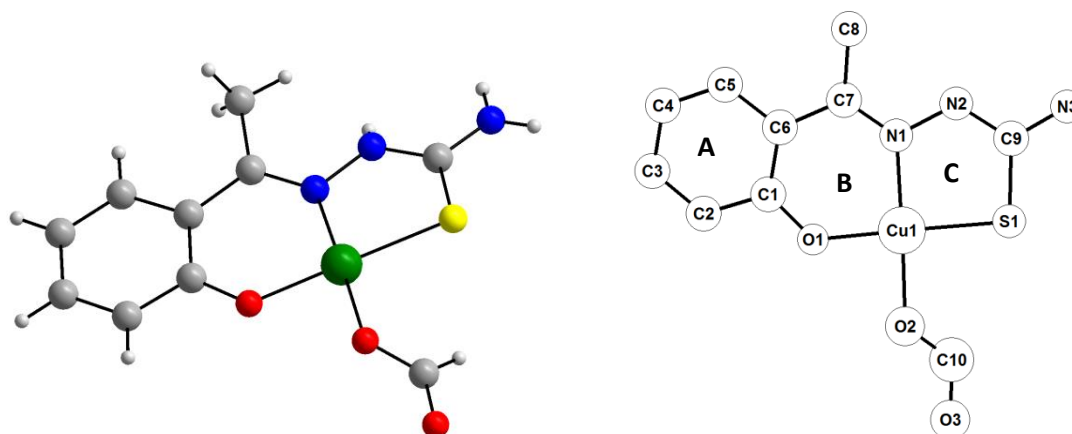
1 Mononukleare Verbindungen

1.1 Vierfach koordinierte mononukleare Verbindungen

Tab. 5.1.1: Kristallographische Daten für (8).

Verbindung	[Cu(HL ^{4a})(HCOO)] (8)
Summenformel	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ SCuO ₃
Kristallsystem Raumgruppe	Monoklin P2 ₁ /c
a [Å]	6,951(1)
b [Å]	11,094(1)
c [Å]	16,091(1)
α [°]	90
β [°]	93,81(1)
γ [°]	90
V [Å ³]	1238,19(4)
Z	4
ωR ₂ (F ²) [%]	8,75
Goof	0,99

Die Verbindung (8) liegt als monomere Einheit vor. Die Umgebung des Kupferkations wird von dem Donoratom O1 der Phenolgruppe, dem Azomethinstickstoff N1, dem Schwefelatom S1 der Thiongruppe sowie einem Sauerstoffatom O2 des Formiatanions besetzt [Cu-O1, N1, S1 und O2 = 1,869(2), 1,953(2), 2,248(1) und 1,965(2) Å]. Die daraus resultierende Struktur ist quadratisch planar.

Abb. 5.1.2: Koordination von H₂L^{3a} am Cu(II)-Ion im Komplex (8).

Die Koordination des Liganden an das Zentralatom erfolgt über die Ausbildung der sechs- und eines fünfgliedrigen Chelatringes **B** und **C**. Diese sind im Vergleich zu der Ebene **A**, die die Atome des aromatischen Phenolrings aufspannen, leicht verzerrt [Diederwinkel A-B = $1,6^\circ$, A-C = $8,1^\circ$ und B-C = $6,8^\circ$]. Die Verdrillung des Chelatringes **C** wird sowohl durch die Ausbildung von H-Brückenbindungen zwischen S1 und dem Proton am paraständigen Kohlenstoffatom C4 als auch von Cu-C-Wechselwirkungen. Das Schwefelatom S1 und das Kupferkation ragen um Beträge von 0,13 und 0,05 Å aus der Ebene **C** heraus.

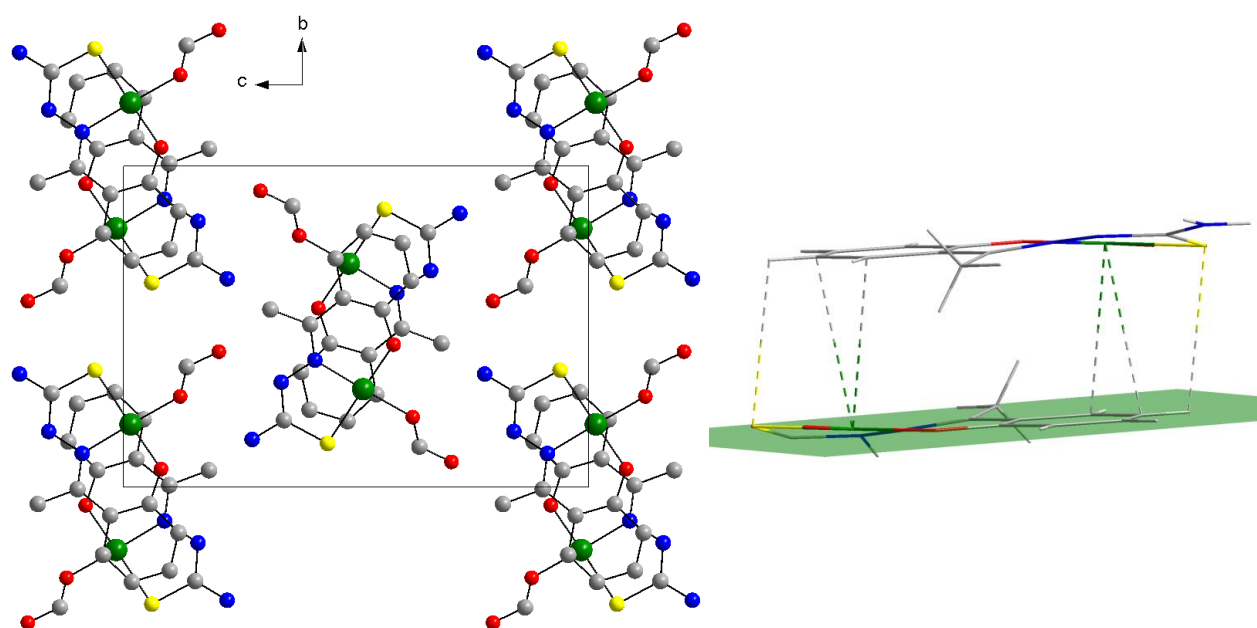


Abb. 5.1.2: links: Elementarzelle von (**8**) mit Blick entlang [100]. H-Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit entfernt. rechts: Wasserstoffbrückenbindungen und Cu(II)- π -Wechselwirkung zur Stabilisierung der dimeren Einheit.

Ein Blick entlang der kristallographischen a-Achse zeigt die paarweise Anordnung der monomeren Einheiten. Die pseudo-dimeren Einheiten werden durch Cu(II)- π -Wechselwirkungen [Cu-C4, C5, C_{Mitte} = 3,410(2), 3,311(2), 3,291(2) Å] ausgebildet.

Tab. 5.1.2: Ausgewählte Bindungslängen für (**8**).

(8)							
Cu – S1	2,248(1)	Cu – O2	1,965(2)	Cu – O1	1,869(2)	Cu – N1	1,953(2)

1.2 Fünffach koordinierte mononukleare Verbindungen

In 7 der 10 isolierten monomeren Verbindungen liegt das Cu(II)-Kation in fünffacher Koordination vor. In Tabelle 5.1.3 und 5.1.4 sind die Zellparameter der isolierten monomeren Koordinationsverbindungen eingetragen.

Tab. 5.1.3: Kristallographische Daten für die Komplexe (12), (13), (28) und (30).

Verbindung	[Cu(HL ^{4a})Cl ₂] (12)	[Cu(HL ^{4a})Br ₂] (13)	[Cu(HL ^{6a})Cl ₂] (28)	[Cu(HL ^{6a})Br ₂] (30)
Summenformel	C ₈ H ₁₀ N ₄ SCuCl ₂	C ₈ H ₁₀ N ₄ SCuBr ₂	C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ CuN ₄ O	C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ CuN ₄ O
Kristallsystem Raumgruppe	Monoklin P2 ₁ /c	Monoklin P2 ₁ /c	Tetragonal Pnma	Tetragonal P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a [Å]	11,016(2)	11,358(1)	12,952(2)	7,995(2)
b [Å]	9,527(2)	9,592(1)	7,721(1)	13,197(2)
c [Å]	12,373(3)	12,514(1)	12,952(2)	13,197(2)
α [°]	90	90	90	90
β [°]	112,074(3)	112,850	90	90
γ [°]	90	90	90	90
V [Å ³]	1203,30()	1256,35(2)	1295,28(3)	1392,26(4)
Z	4	4	4	4
ωR ₂ (F ²) [%]	10,11	9,59	18,15	12,74
Goof	0,61	1,06	1,02	0,894

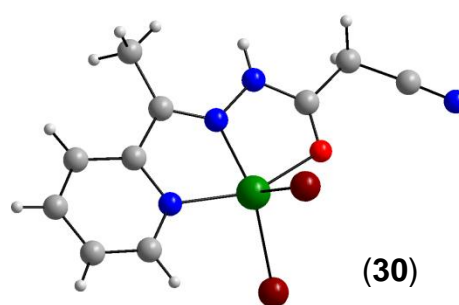
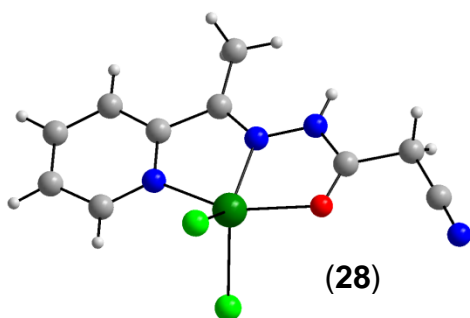
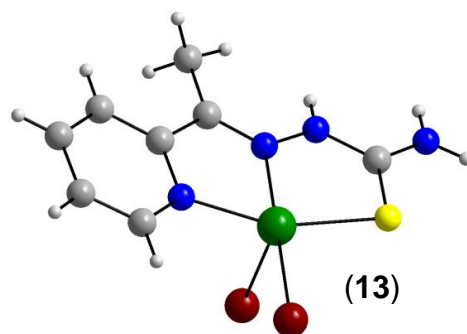
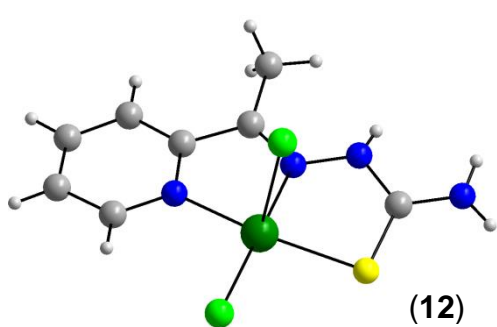


Abb. 5.1.3: Strukturen der Verbindungen (12), (13), (28) und (30).

Tab. 5.1.4: Kristallographische Daten für die Komplexe (19), (20) und (26).

Verbindung	[Cu(HL ^{4a})(3,5dmp)(BF ₄)](BF ₄) (19)	[Cu(HL ^{4a})(cof)(H ₂ O)](BF ₄) ₂ (H ₂ O) (20)	[Cu(2-AP-AcHz)(H ₂ O)Cl]Cl (26)
Summenformel	C ₁₃ H ₁₈ B ₂ CuF ₈ N ₆ S	C ₁₆ H ₂₄ B ₂ CuF ₈ N ₈ O ₄ S	C ₉ H ₁₃ Cl ₂ CuN ₃ O ₂
Kristallsystem Raumgruppe	Triklin P $\bar{1}$	Monoklin P2 ₁ /c	Monoklin P2 ₁ /n
a [Å]	7,851(1)	11,923(2)	8,386(1)
b [Å]	8,283(2)	15,255(2)	8,357(1)
c [Å]	16,761(3)	14,791(2)	19,229(3)
α [°]	79,233(2)	90	90
β [°]	81,797(2)	103,166(2)	90,39(1)
γ [°]	71,048(1)	90	90
V [Å ³]	1008,7(6)	2619,42(1)	1347,59(3)
Z	2	4	4
$\omega R_2(F^2)$ [%]	22,07	13,38	17,2
GooF	0,91	0,70	1,057

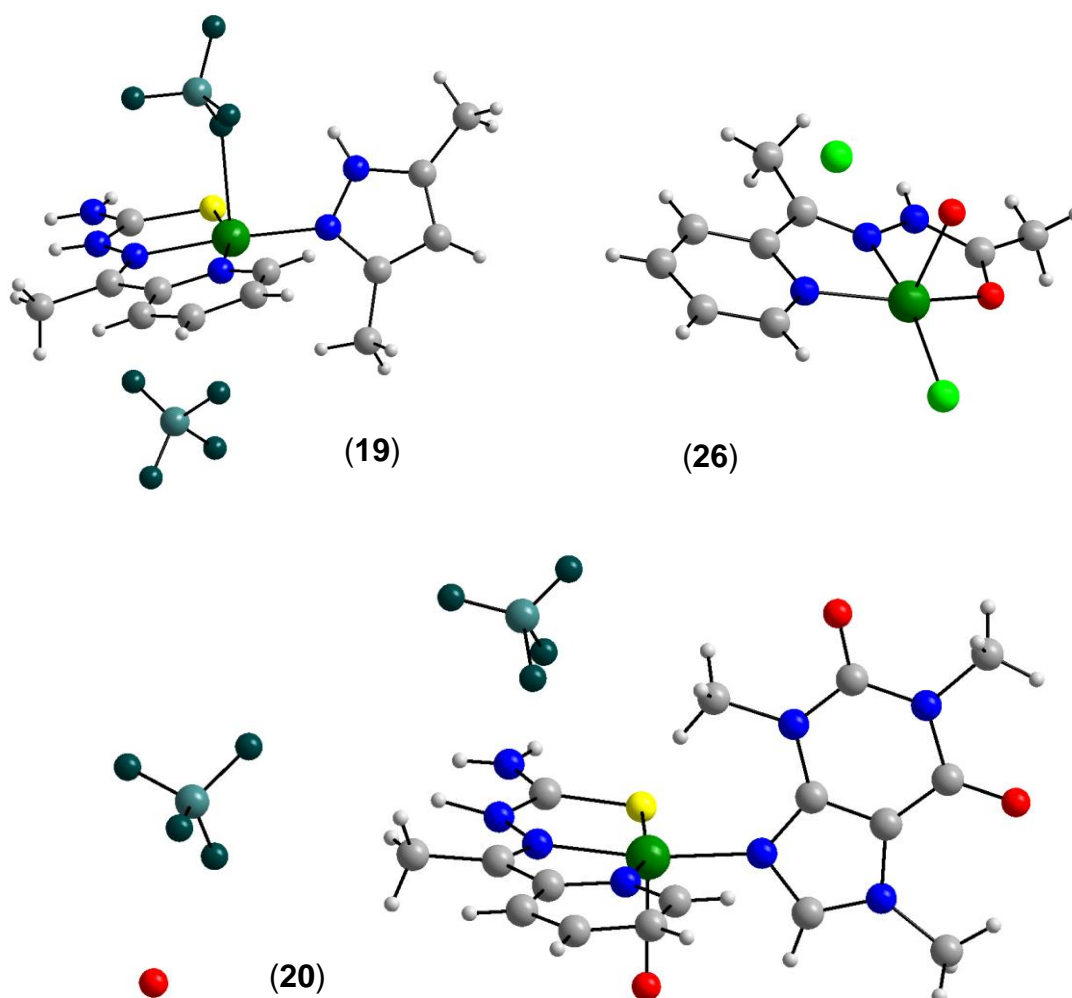


Abb. 5.1.4: Strukturen der Verbindungen (19), (20) und (26).

Zur Beschreibung der Geometrie für 5-fach koordinierte Cu(II)-Ionen wurde der τ -Wert eingeführt.^[2]

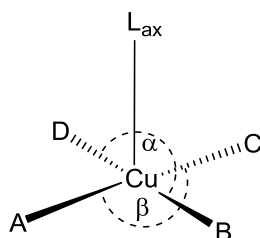


Abb. 5.1.5: Modell zur Berechnung von τ . [$\tau = (\beta - \alpha)/60$]. Für ideale quadratische Pyramide: $\tau = 0$ und für ideale trigonale Bipyramide: $\tau = 1$.

Die Winkel α und β beschreiben den L-Cu-L-Winkel in der quadratischen Ebene. Der Winkel β ist immer der größere Winkel. In Tabelle 5.1.5 sind die Winkel und die errechneten τ -Werte eingetragen.

Tab. 5.1.5: α - und β -Winkel mononuklearer Verbindungen und errechnete τ -Werte.

Verbindung	α		β		τ
(12)	159,04	N1-Cu-S1	176,9	Cl1-Cu-N2	0,298
(13)	159,57	N1-Cu-S1	178,18	Br1-Cu-N2	0,310
(19)	164,49	N1-Cu-S1	175,14	N5-Cu-N2	0,178
(20)	162,66	N1-Cu-S1	169,6	N8-Cu-N2	0,116
(26)	156,51	Cl1-Cu-N2	165,66	N1-Cu-O1	0,153
(28)	128,79	Cl1-Cu-N2	154,35	N1-Cu-O1	0,426
(30)	115,42	Br1-Cu-N2	155,4	N1-Cu-O1	0,666

Für die Verbindungen (12), (13), (19), (20) und (26) kann die Koordinationsumgebung der Zentralatome als annähernd ideale Pyramide betrachtet werden, wobei für (12) und (13) eine größere Verzerrung von der idealen „Geometrie“ errechnet wurde.

Die basale Ebene der quadratischen Pyramide wird dabei von den drei Donoratomen N1, N2, Y1 der Hydrazonliganden [$\text{Cu-N1} = 1,987 - 2,037 \text{ \AA}$, $\text{Cu-N2} = 1,960 - 1,979 \text{ \AA}$ und $\text{Cu-Y1} = 2,103-2,288 \text{ \AA}$] sowie einem Co-Liganden L1 [$\text{Cu-L1} = 2,218 \text{ \AA}$]

besetzt. Mit Ausnahme der Verbindungen **(19)** und **(20)** entsprechen die Co-Liganden L1 den Halogenidanionen, die an das Zentralatom gebunden sind.

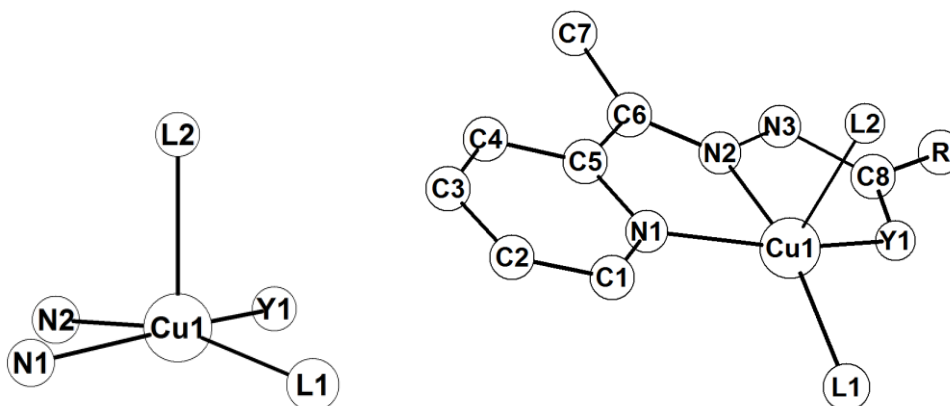


Abb. 5.1.6: Quadratisch pyramidale Geometrie um Cu(II)-Kationen.

Die quadratische Pyramide wird durch die Besetzung der axialen Position durch einen weiteren Co-Liganden L2 vervollständigt. Die Bindungslängen der axial gebundenen Liganden sind deutlich länger als die der basal gebundenen. Die kürzesten axialen Bindungslängen konnten für die kleinen H₂O-Liganden und die längsten für die großen Bromidliganden gefunden werden [Cu-L2 = 2,258-2,938 Å]. Die Bindungslängen liegen für die entsprechenden Co-Liganden im Bereich literaturbekannter Werte. In Tabelle 5.1.6 sind die Cu-Donoratom-Abstände für die oben genannten Verbindungen eingetragen.

Tab. 5.1.6: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **(12)**, **(13)**, **(19)**, **(20)** und **(26)**.

(12)				(13)			
Cu – N1	2,018(6)	Cu – N2	1,960(8)	Cu – N1	2,027(4)	Cu – N2	1,979(4)
Cu – S1	2,288(4)	Cu – Cl1	2,218(3)	Cu – S1	2,276(2)	Cu – Br1	2,368(1)
Cu – Cl2	2,779(3)			Cu – Br2	2,938(1)		
(19)				(20)			
Cu – N1	2,020(4)	Cu – N2	1,972(5)	Cu – N1	2,019(5)	Cu – N2	1,935(5)
Cu – S1	2,279(2)	Cu – N5	1,971(5)	Cu – S1	2,277(2)	Cu – O1W	2,295(5)
Cu – F1	2,517(5)			Cu – N8	1,982(5)		
(26)							
Cu1 – N1	2,037(4)			Cu1 – N2	1,973(4)		
Cu1 – O1	1,977(5)			Cu1 – Cl1	2,242(2)		
Cu1 – O1W	2,258(6)						

Die Chlorid- und Bromidderivate (**12**) und (**13**) stellen einen Grenzfall in der Einordnung in die mononukleare Klasse dar. Bei Betrachtung der Elementarzelle fällt die alternierende Packung der Moleküle auf (siehe Abbildung 5.1.7). Die monomeren Einheiten sind paarweise angeordnet. Die quadratisch-pyramidale Struktur wird durch eine zusätzliche Cu(II)-X-Wechselwirkung zu einer oktaedrischen Einheit erweitert. Mit Werten von $\text{Cu-Br1}^* = 3,45 \text{ \AA}$ und $\text{Cu-Cl1}^* = 3,46 \text{ \AA}$ liegen die Atomabstände über der Summe der van der Waals Radien [$\Sigma(\text{Cu+Br})_{\text{v.d.W}} = 3,25 \text{ \AA}$ und $\Sigma(\text{Cu+Cl})_{\text{v.d.W}} = 3,15 \text{ \AA}$] und deutlich über Werten bekannter Cu(II)-Dimere mit Halogenen als verbrückende Co-Liganden.^[3] Die lange Cu- X_{ax} -Wechselwirkung sollte daher nicht als dative Bindung angesehen werden, sodass hier nicht von einer dimeren Einheit gesprochen werden kann. Aufgrund der Gesamtgeometrie lässt sich allerdings auf eine Wechselwirkung schließen, die auf die Packung der Moleküleinheiten im Kristallgitter zurückzuführen ist.

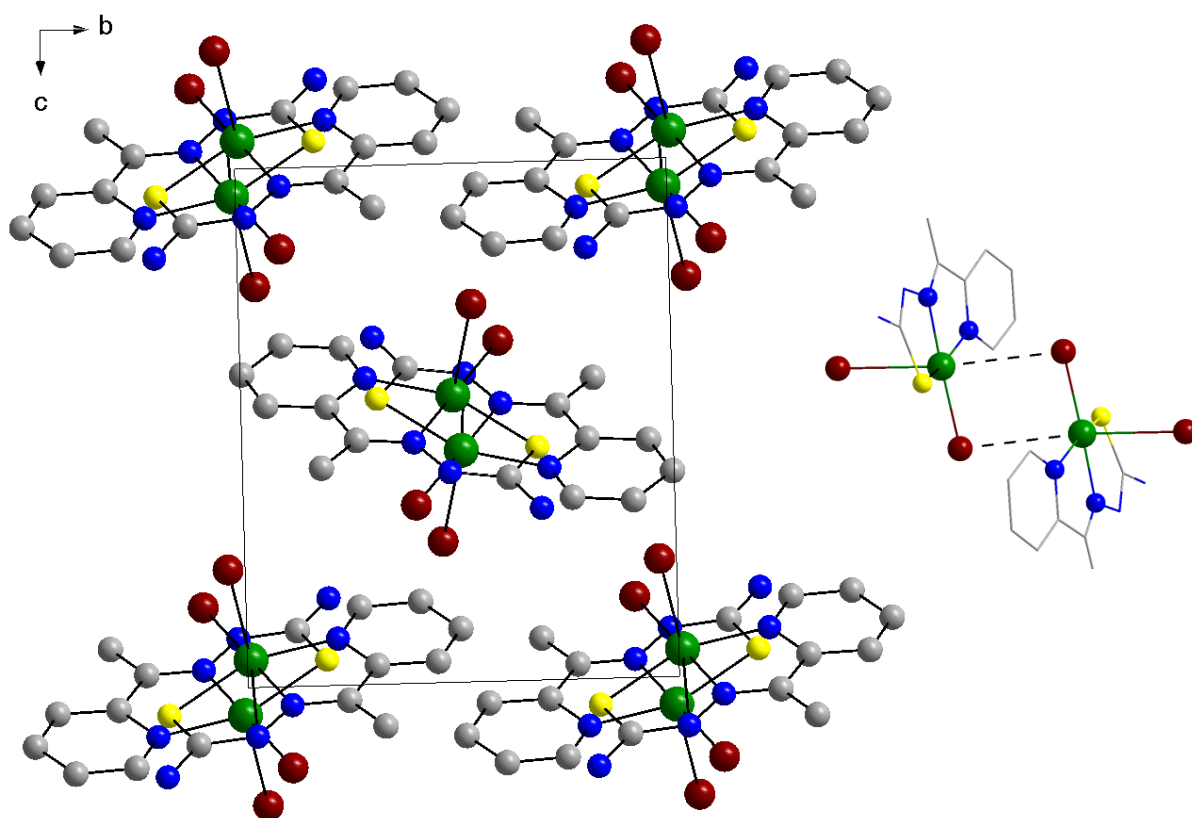


Abb. 5.1.7: Elementarzelle von (**13**) mit Blick entlang [011]. Rechts: Ausschnittvergrößerung der pseudo-dimeren Einheiten.

Die errechneten τ -Werte für die Verbindungen **(28)** und **(30)** lassen eine Einordnung der Komplexe in die trigonale Bipyramide zu. Die trigonale Bipyramide unterliegt einer starken Verzerrung, die auf die Struktur des Liganden zurückzuführen ist.

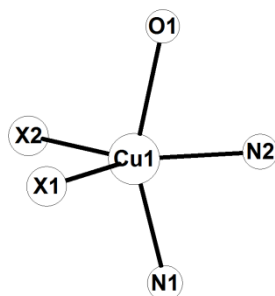


Abb. 5.1.8: Trigonal-bipyramidale Struktur um ein Cu(II)-Kation.

Die trigonale Ebene wird von den Halogenatomen X1, X2 und dem Azomethinstickstoff N2 besetzt. Die Spitzen der Bipyramide besetzen die Donoratome O1 und N1 des Chelatliganden.

Tab. 5.1.7: Ausgewählte Bindungslängen der Verbindungen **(28)** und **(30)**.

(28)				(30)			
Cu - N1	1,984(5)	Cu - N2	1,904(5)	Cu - N1	2,012(1)	Cu - N2	1,932(1)
Cu - O1	2,089(5)	Cu - Cl1	2,329(2)	Cu - O1	2,103(9)	Cu - Br1	2,402(3)
Cu - Cl2	2,329(2)			Cu - Br2	2,500(3)		

Im Vergleich zum Bromidderivat weist das Chloridderivat eine höhere Symmetrie auf. Dies ist auf die Cu-X-Bindungslängen zurückzuführen. Die Cu-X-Bindungslängen in der Verbindung **(30)** weisen eine Asymmetrie auf und unterscheiden sich um knapp 0,1 Å, während sie für die Verbindung **(28)** symmetrisch sind. Grund dafür ist der höhere van der Waals-Radius des Bromidanions und die daraus resultierende elektronische Abstoßung der Anionen in der trigonalen Ebene.

1.3 Sechsfachkoordinierte mononukleare Verbindungen

Tab. 5.1.8: Kristallographische Daten für die oktaedrischen Komplexe (18) und (33).

Verbindung	[Cu(HL ^{4a})(H ₂ O)(ClO ₄) ₂](H ₂ O) ₂ (18)	[Cu(L ^{6a}) ₂] (33)
Summenformel	C ₈ H ₁₆ Cl ₂ CuN ₄ O ₁₁ S	C ₂₀ H ₁₀ N ₄ SCuBr ₂
Kristallsystem Raumgruppe	Triklin P $\bar{1}$	Monoklin C2/c
a [Å]	7,964(1)	20,537(3)
b [Å]	9,977(1)	11,778(1)
c [Å]	12,516(2)	8,678(1)
α [°]	71,248(2)	90
β [°]	84,563(2)	101,039(2)
γ [°]	84,309(2)	90
V [Å ³]	935,0(6)	2060,18(7)
Z	2	4
ωR ₂ (F ²) [%]	11,18	7,17
GooF	0,94	0,87

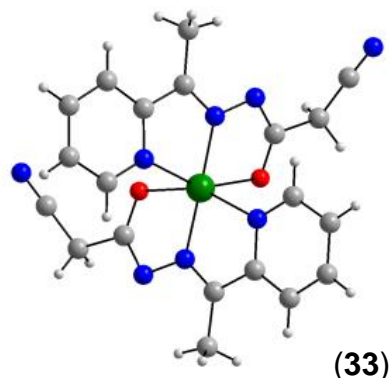
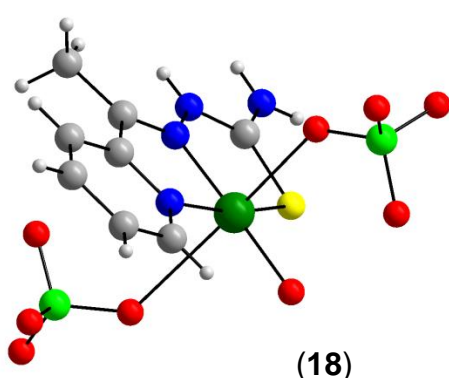
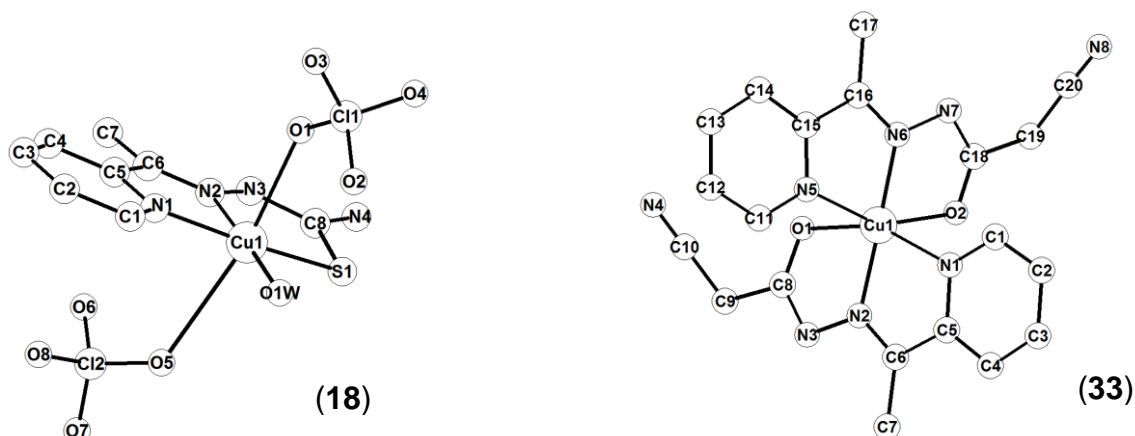


Abb. 5.1.9: Strukturen der Verbindungen (18) und (33).

Der Komplex (18) besteht aus einer CuN₂O₃S₁-Einheit, während im Komplex (33) eine CuN₄O₂-Einheit vorliegt. Die quadratisch-planare Ebene wird in (18) durch die N1N2S1-Atome von TSCz sowie einem H₂O-Molekül ausgebildet. Das Oktaeder wird durch die Besetzung der axialen Positionen mit zwei ClO₄⁻-Anionen besetzt. [Cu-N1,N2,S1,O1W,O1,O5 = 1,987, 1,939, 2,258, 1,980, 2,534, 2,814 Å]. Die Cu-O5-Bindungslänge ist im Vergleich zu literaturbekannten Daten recht lang.^[4] Der Wert liegt im Bereich der Summe der van der Waals Radien [Σ(Cu+O)_{v.d.W} = 2,92 Å] und kann als dative Bindung angesehen werden.

Abb. 5.1.10: Schematische Darstellung von **(18)** und **(33)**.

In **(33)** koordinieren zwei monoanionische Liganden unter Ausbildung eines Oktaeders an das Cu(II)-Kation. Aufgrund der Struktur des Liganden stehen die Azomethinstickstoffe N2 und N6 *trans* zueinander, während sich die Atome N1, N5, O1 und O2 in *cis*-Stellung befinden. Die axialen Bindungslängen in **(33)** sind deutlich kürzer als in **(18)**. [Cu-N1,N2,O1,N5,N6,O2 = 2,127, 1,943, 2,163, 2,184, 1,958, 2,242 Å].

Tab. 5.1.9: Ausgewählte Bindungslängen der oktaedrischen Komplexe **(18)** und **(33)**.

[Cu(HL ^{4a})(H ₂ O)(ClO ₄) ₂](H ₂ O) ₂ (18)				[Cu(HL ^{6a}) ₂] (33)			
Cu – N1	1,987(3)	Cu – N2	1,939(3)	Cu – N1	2,127(4)	Cu – N2	1,943(4)
Cu – S1	2,258(1)	Cu – O1W	1,980(2)	Cu – O1	2,163(4)	Cu – N5	2,184(5)
Cu – O1	2,534(4)	Cu – O5	2,814(4)	Cu – N6	1,958(4)	Cu – O2	2,242(4)

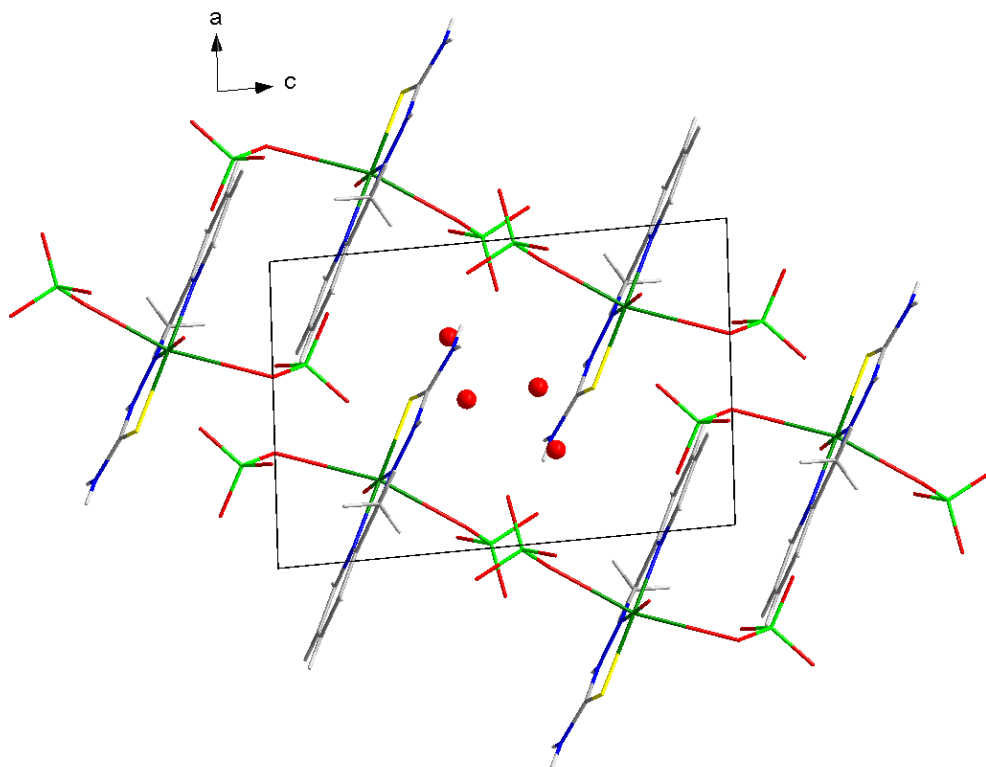


Abb. 5.1.11: Elementarzelle von **(18)** mit Blick entlang [010].

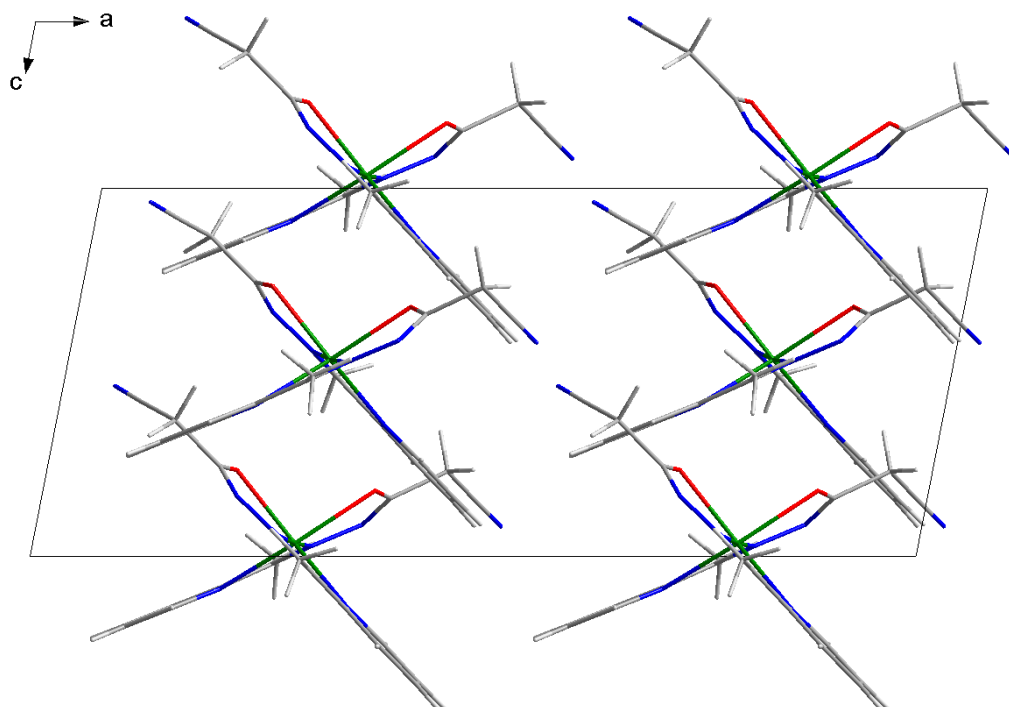


Abb. 5.1.12: Elementarzelle von **(33)** mit Blick entlang [010].

2 Dinukleare Verbindungen

Tab. 5.2.1: Kristallographische Daten für die dinuklearen Verbindungen (14), (16), (17) und (35).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ (14)	$[\{\text{Cu}(\text{L}^{4a})_2(\text{ox})\}]$ (16)	$[\text{Cu}(\text{L}^{4a})(\text{N}_3)]$ (17)	$[\text{Cu}(\text{L}^{4a})\text{I}]$ (35)
Summenformel	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{Cu}_1\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{S}_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{I}_2\text{N}_8\text{S}_2$
Kristallsystem Raumgruppe	Monoklin $\text{P}2_1/\text{c}$	Triklin $\text{P}\bar{1}$	Triklin $\text{P}\bar{1}$	Triklin $\text{P}\bar{1}$
a [Å]	8,248(5)	6,659(2)	7,462(2)	7,535(2)
b [Å]	15,824(1)	8,124(2)	8,268(2)	9,228(2)
c [Å]	11,786(7)	10,875(3)	9,834(3)	9,228(2)
α [°]	90	79,730(3)	95,640(2)	69,925(2)
β [°]	121,650(4)	81,300(3)	106,580(2)	85,911(2)
γ [°]	90	77,570(3)	99,700(2)	69,653(2)
V [Å ³]	1309,5(4)	561,3(5)	566,3(5)	565,24(6)
Z	4	1	2	2
$\omega R_2(F^2)$ [%]	16,9	9,46	7,90	13,80
Goof	1,00	0,72	0,86	1,01

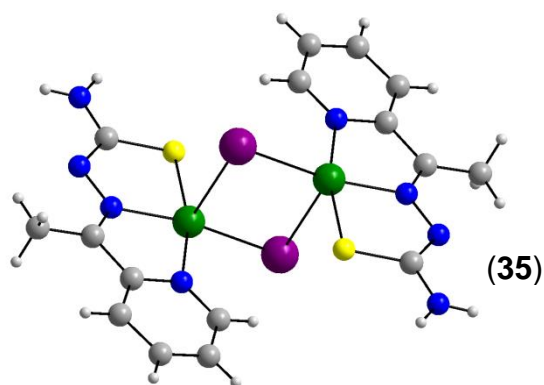
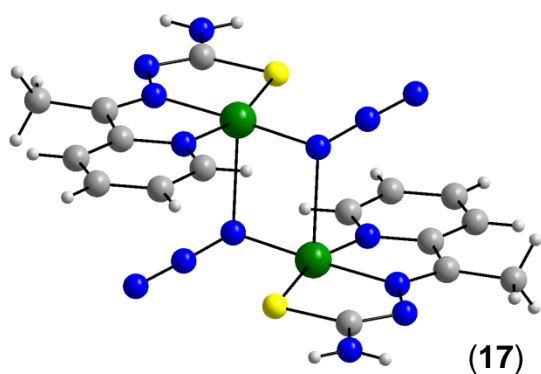
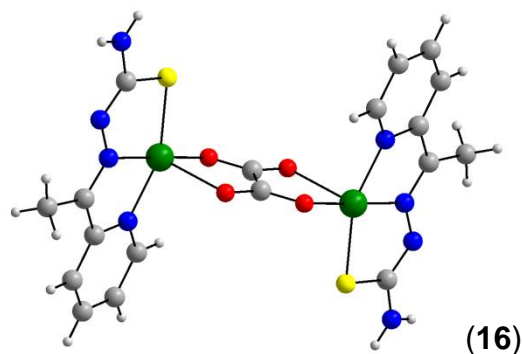
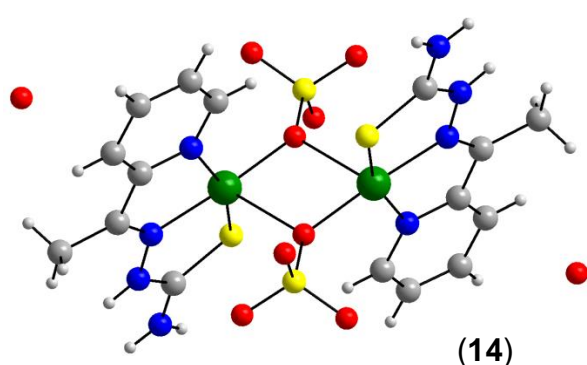


Abb. 5.2.1: Die dinuklearen TSCz-Verbindungen (14), (16), (17) und (35).

Tab. 5.2.2: Kristallographische Daten für die dinuklearen Verbindungen (31), (36) und (38).

Verbindung	$[\text{Cu}(\text{L}^{6a})\text{Br}]_2$ (31)	$[\text{Cu}(\text{L}^{6a})(\text{OAc})]_2$ (36)	$[\text{Cu}(\text{L}^{6a})(\text{N}_3)]_2$ (38)
Summenformel	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_2$	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_6$	$\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{O}_2$
Kristallsystem Raumgruppe	Monoklin $P2_1/c$	Triklin $P\bar{1}$	Monoklin $P2_1/c$
a [Å]	9,279(1)	9,141(2)	8,979(1)
b [Å]	15,495(2)	9,340(2)	17,991(3)
c [Å]	8,365(1)	9,540(2)	7,709(1)
α [°]	90	68,888(2)	90
β [°]	95,499(1)	75,440(2)	98,660(2)
γ [°]	90	61,697(2)	90
V [Å ³]	1197,13(1)	665,77(9)	1231,14(3)
Z	2	1	2
$\omega R_2(F^2)$ [%]	15,00	10,00	8,55
GooF	0,94	0,76	0,74

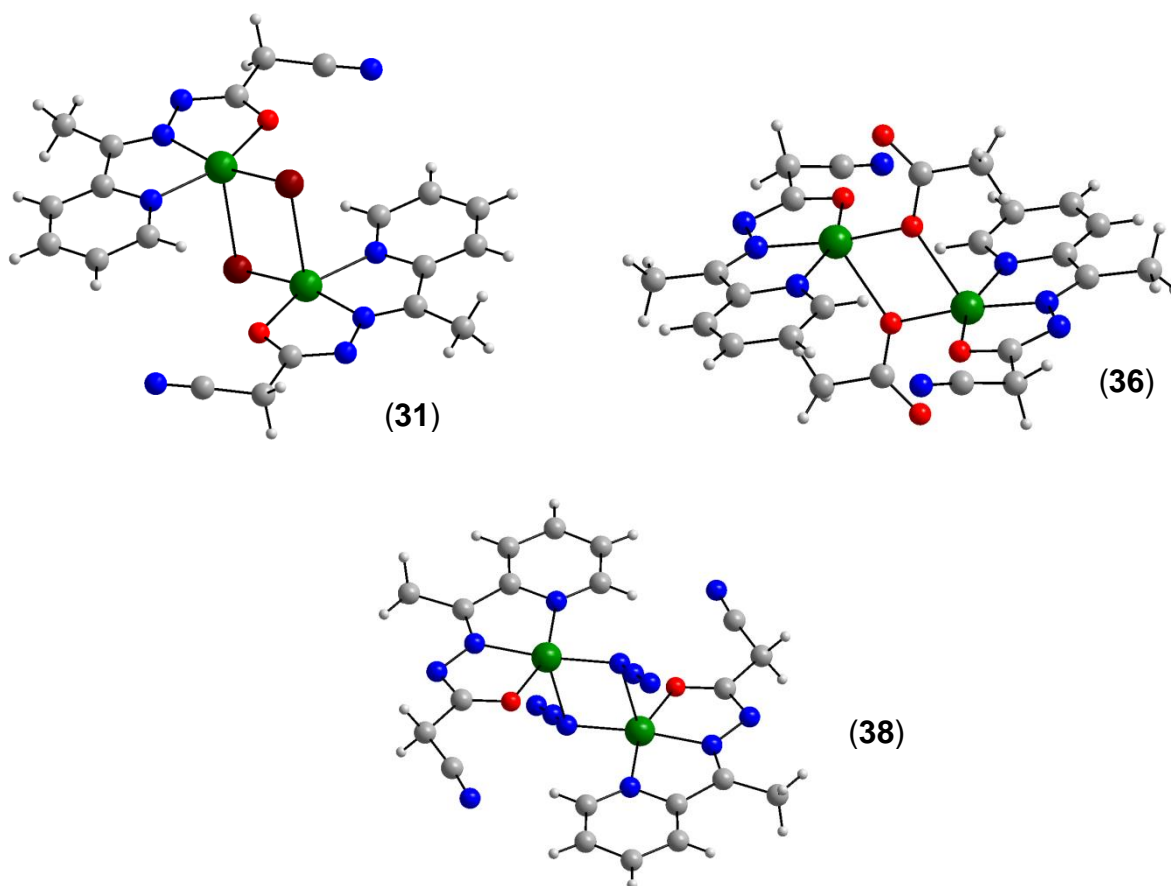


Abb. 5.2.2: Die dinuklearen CAHz-Verbindungen (31), (36) und (38).

Die isolierten dinuklearen Verbindungen kristallisieren als diskrete zentrosymmetrische Dimere. Jedes Kupferatom ist fünffach koordiniert. Die Anordnung um jedes Zentralatom kann als verzerrte quadratische Pyramide betrachtet werden. Tabelle 5.2.3 zeigt die Abweichung der Koordinationspolyeder von der idealen quadratischen Pyramide. Die größten Abweichungen sind für die Oxalatverbindung (**16**) und die Azidverbindung (**38**) zu beobachten.

Tab. 5.2.3: Berechnete τ -Werte für fünffach koordinierte dimere Verbindungen.

Verbindung	α [°]	L1-Cu-L2	β [°]	L1-Cu-L2	τ
(14)	161,64	N1-Cu-S1	175,11	O1-Cu-N2	0,225
(16)	159,39	N1-Cu-S1	177,30	O1-Cu-N2	0,299
(17)	163,71	N1-Cu-S1	175,45	N5-Cu-N2	0,196
(21)	171,21	O1-Cu-O2	173,12	N4-Cu-N1	0,032
(22)	167,48	N3-Cu-N1	171,18	O1-Cu-O2	0,062
(23)	168,61	N4-Cu-N1	172,78	O1-Cu-O2	0,069
(25a)	160,21	O1*-Cu-N1	169,16	O1-Cu-O2	0,149
(31)	159,45	N1-Cu-O1	165,33	Br1-Cu-N2	0,098
(35)	165,64	N1-Cu-S1	166,88	I1-Cu-N2	0,021
(36)	159,27	N1-Cu-O1	171,83	O2-Cu-N2	0,209
(38)	156,05	N1-Cu-O1	173,21	N5-Cu-N2	0,286

In den Komplexen der Acetylpyridinderivate **HL**^{4a} und **HL**^{6a} wird die basale Ebene von drei Donoratomen des Liganden N1N2Y1 [Y = S für **HL**^{4a} und Y = O für **HL**^{6a}] besetzt. Die vierte basale Position wird von einem Donoratom des jeweiligen Anions besetzt. Die Spitze der Pyramide bilden die Donoratome der Anionen weiterer dimerer Einheiten. Eine Ausnahme stellt die Oxalatverbindung (**16**) dar, in der die fünfte Koordinationsstelle von einem weiteren Sauerstoffatom des Oxalatanions besetzt wird. In Tabelle 5.2.5 sind ausgewählte Bindungslängen eingetragen.

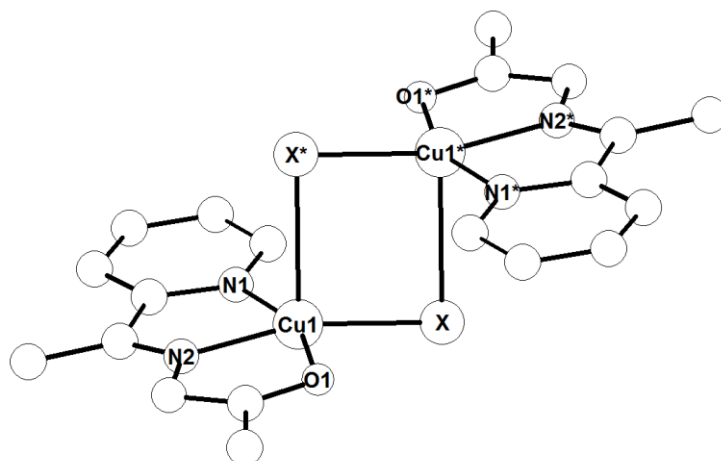


Abb. 5.2.3: Schematische Darstellung dinuklearer Cu(II)-Verbindungen.

Die Anionen fungieren in allen Verbindungen mit **HL^{4a}** und **HL^{6a}** als verbrückende Koordinationspartner. Die intramolekularen Cu-Cu-Abstände variieren in Abhängigkeit vom verbrückenden Anion und reichen von 3,200 bis 5,512 Å.

Das Sulfatanion in **(14)** verbrückt in der eher seltenen monodentaten Form die Kupferatome über die Sauerstoffatome O1 und O1*. In der CCDC-Datenbank sind bislang nur 10 Kristallstrukturen bekannt, die monodentat-verbrückende Sulfatanionen enthalten.^[5] Ähnliches gilt für das Acetatanion in **(36)**.

In **(16)** werden $[\text{Cu}(\text{L}^{3a})]^+$ -Einheiten über ein bis-bidentates Oxalat-Anion verbrückt. Der intramolekulare Cu-Cu-Abstand beträgt 5,512(2) Å und liegt damit im Bereich an der oberen Grenze von bekannten Cu-Cu-Abständen in Oxalat-verbrückenden dimeren Cu-Koordinationsverbindungen. Die *trans*-Anordnung der Liganden in der dimeren Einheit ist typisch für tetradentat Oxalat-verbrückte Kupfer-Hydrazon-Komplexe.^[6]

In den Azidverbindungen **(17)** und **(38)** werden die $[\text{Cu}(\text{L}^{4a})]^+$ -Einheiten über den end-on-Modus des Liganden (μ -1,1) verknüpft. Für die Verbindung **(17)** fallen bei genauerer Betrachtung der Elementarzelle die 1-D-Anordnung der dimeren Einheiten entlang der kristallographischen a-Achse auf.

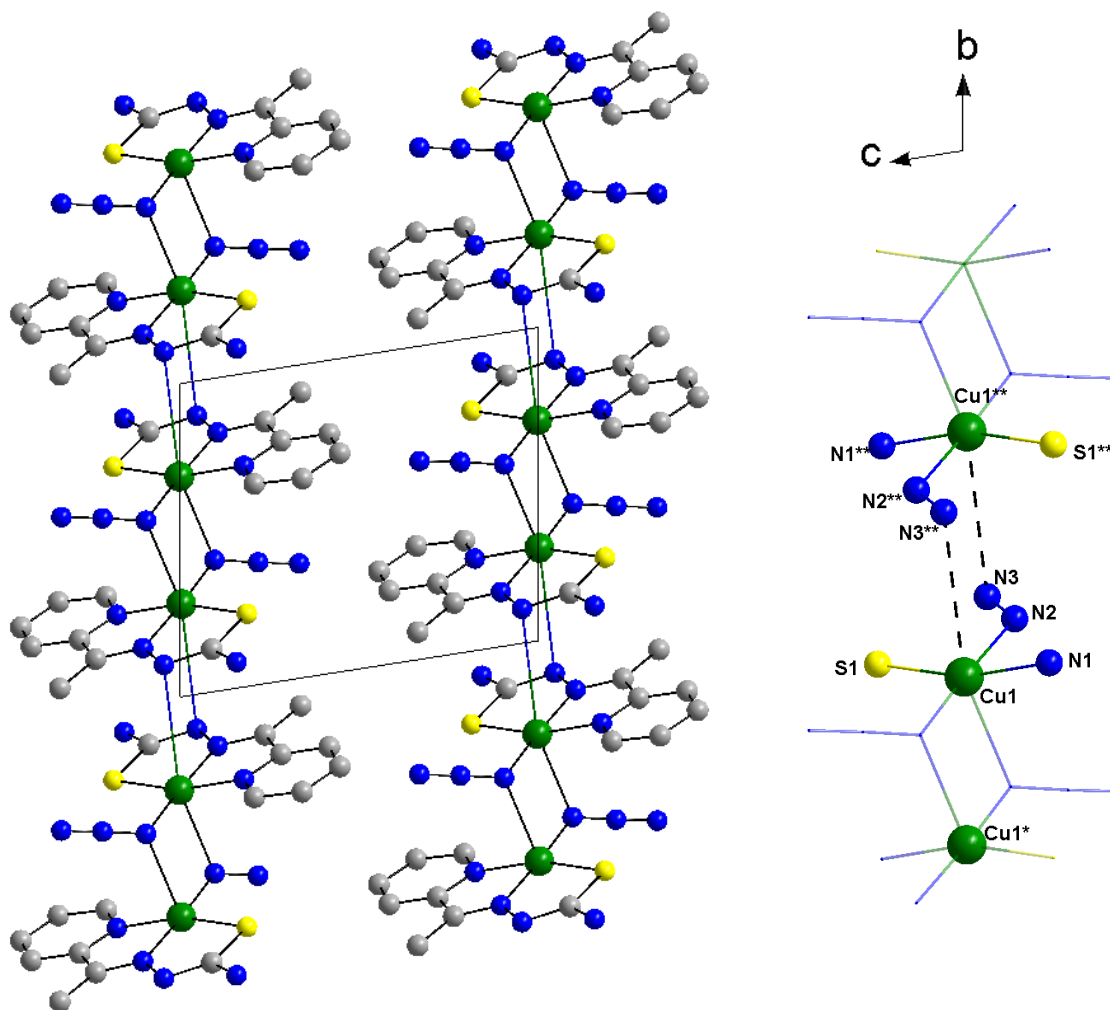


Abb. 5.2.4: Elementarzelle von (17) mit Blick entlang [100].

Mit einer Cu-N3*-Bindungslänge von 3,603(1) Å liegt die Bindung deutlich außerhalb der Summe der van der Waals Radien [$\Sigma(\text{Cu}+\text{N})_{\text{v.d.W}} = 2,95 \text{ Å}$]. Aufgrund der Deprotonierung des Liganden ist der Thioamidstickstoff N3 elektronenreicher als im freien Liganden. Die erhöhte Elektronendichte kann zur Ausbildung schwacher Wechselwirkungen genutzt werden. Für die Azid-Verbindung (38) kann kein ähnliches Packungsmuster beobachtet werden.

Tab. 5.2.4: Kristallographische Daten für die dinuklearen Verbindungen (21), (22), (23) und (25a).

Verbindung	$[\text{Cu}(\mu\text{-L}^{5a})(\text{py})]_2$ (21)	$[\text{Cu}(\mu\text{-2-SK-HzOx})(\text{py})]_2$ (22)	$[\text{Cu}(\mu\text{-L}^{5b})(\text{py})]_2$ (23)	$[\text{Cu}(\mu\text{-L}^{5b})(\text{DMSO})]_2$ (25a)
Summenformel	$\text{C}_{32}\text{H}_{28}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_4$	$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_8$	$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_4$	$\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{Cu}_2\text{N}_6\text{O}_6\text{S}_2$
Kristallsystem Raumgruppe	Monoklin C2/c	Monoklin P2 ₁ /n	Triklin P $\bar{1}$	Monoklin P2 ₁ /c
a [Å]	21,272(3)	8,732(1)	7,148(1)	7,822(3)
b [Å]	11,881(2)	17,532(2)	9,200(1)	9,229(3)
c [Å]	13,705(2)	10,629(2)	10,768(1)	20,848(1)
α [°]	90	90	79,962(5)	90
β [°]	117,912(1)	107,463(1)	85,604(5)	100,657(3)
γ [°]	90	90	89,525(5)	90
V [Å ³]	3060,8(2)	1552,2(6)	695,16(7)	1479,02(1)
Z	4	2	1	2
$\omega R_2(F^2)$ [%]	9,19	8,50	10,20	8,21
GooF	1,01	1,01	1,10	1,05

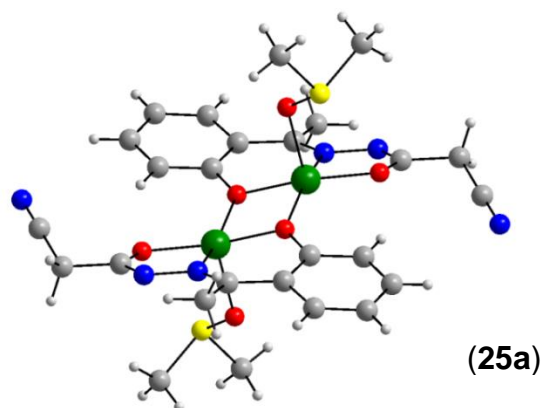
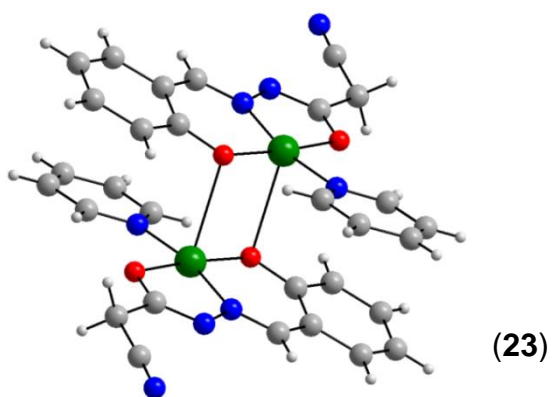
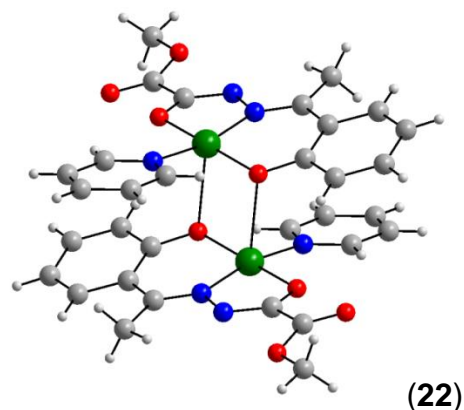
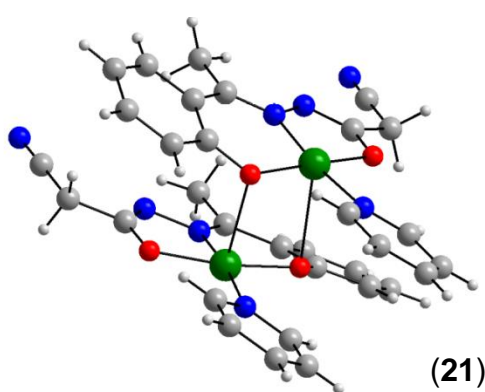


Abb. 5.2.5: Die dinukleare CAHz-Verbindungen (21), (23) und (25a) sowie des Oxidationsprodukts (22).

Die Liganden H_2L^{5a} und H_2L^{5b} liegen in der dianionischen Form vor. Die erhöhte Elektronendichte am Hydroxylsauerstoff ermöglicht die Verbrückung der beiden Kupferatome. In den Komplexen **(21)**, **(22)**, **(23)** und **(25a)** liegen die Cu(II)-Ionen als annähernd ideale quadratische Pyramide vor. Die größte Abweichung konnte für die Verbindung **(25a)** berechnet werden. Drei Positionen der basalen Ebene werden von den Donoratomen O1, N1, O2 besetzt. Für die Verbindungen **(21)**, **(22)** und **(23)** wird die vierte Position vom Pyridinstickstoff besetzt. Die Verbrückung in **(21)**, **(22)** und **(23)** findet über das in der axialen Position gebundene Hydroxylatom O1* einer weiteren monomeren Einheit statt. Eine Ausnahme stellt die Verbindung **(25a)** dar. In dieser Verbindung findet die Verbrückung der beiden Kupferionen über den in der basalen Ebene gebundenen Hydroxylatom O1* einer weiteren monomeren Einheit statt (siehe Abbildung 5.2.6).

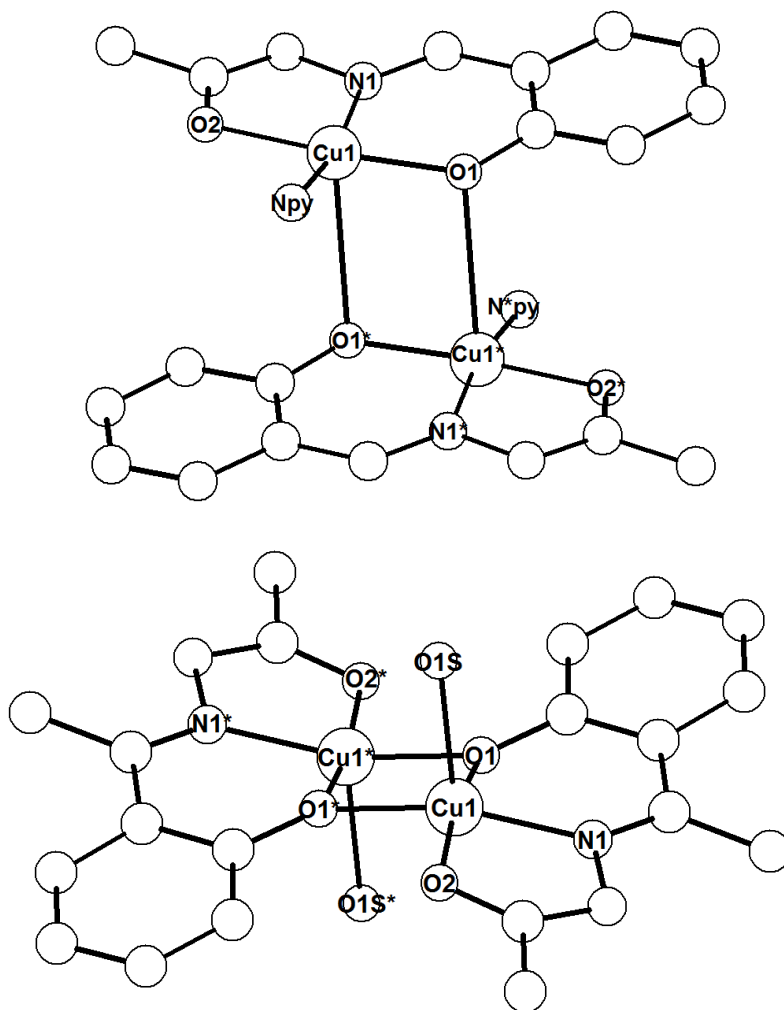


Abb. 5.2.6: Liganden-verbrückte dinukleare Einheiten in den Komplexen **(21)**, **(22)**, **(23)** und **(25a)**.

Tab. 5.2.5: Ausgewählte Bindungslängen der dinuklearen Verbindungen.

(14)				(16)			
Cu – N1	2,004(8)	Cu – N2	1,970(6)	Cu – N1	2,011(3)	Cu – N2	1,965(5)
Cu – S1	2,267(3)	Cu – O1	1,948(5)	Cu – S1	2,276(2)	Cu – Br1	2,368(1)
Cu – O1*	2,464(5)	Cu – Cu	3,552(2)	Cu – Br2	2,938(1)	Cu – Cu	5,512(2)
(17)				(21)			
Cu – N1	2,010(3)	Cu – N2	1,971(3)	Cu – N1	1,945(2)	Cu – O1	1,885(2)
Cu – S1	2,246(1)	Cu – N5	1,965(4)	Cu – O2	1,933(2)	Cu – N4	2,013(2)
Cu – N5*	2,520(3)	Cu – Cu	3,340(1)	Cu – O1*	2,745(1)	Cu – Cu	3,261(1)
(22)				(23)			
Cu – N1	1,938(2)	Cu – O1	1,900(2)	Cu – N1	1,927(2)	Cu – O1	1,909(1)
Cu – O2	1,941(1)	Cu – N3	2,019(2)	Cu – O2	1,971(2)	Cu – N4	2,001(2)
Cu – O1*	2,540(1)	Cu – Cu	3,340(1)	Cu – O1*	2,737(1)	Cu – Cu	3,579(1)
(25a)				(31)			
Cu – N1	1,939(2)	Cu – O1	1,913(1)	Cu – N1	2,034(6)	Cu – N2	1,932(5)
Cu – O2	1,938(1)	Cu – O1S	2,250(2)	Cu – O1	1,982(5)	Cu – Br1	2,352(1)
Cu – O1*	1,995(1)	Cu – Cu	3,002(1)	Cu – Br1*	2,800(1)	Cu – Cu	3,467(2)
(35)				(36)			
Cu – N1	2,026(6)	Cu – N2	1,951(6)	Cu – N1	2,023(4)	Cu – N2	1,917(4)
Cu – S1	2,235(2)	Cu – I1	2,573(1)	Cu – O1	1,996(3)	Cu – O2	1,940(3)
Cu – I1*	3,181(1)	Cu – Cu	3,682(2)	Cu – O2*	2,302(3)	Cu – Cu	3,339(2)
(38)							
Cu – N1	2,025(4)			Cu – N2	1,925(3)		
Cu – O1	1,986(3)			Cu – N5	1,953(4)		
Cu – N5*	2,385(3)			Cu – Cu	3,200(1)		

3 Polynukleare Verbindungen

3.1 Trinukleare Verbindungen

Tab. 5.3.1: Kristallographische Daten für die trinuklearen Verbindungen (15) und (24a).

Verbindung	$[\{\text{Cu}(\text{L}^{3a})\}_3(\mu_3\text{-(HPO}_4\text{)})(\text{BF}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15)	$[\text{Cu}_3(\mu_2\text{-AP-Ox-Hz})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_2]$ (24a)
Summenformel	$\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{BCu}_3\text{F}_4\text{N}_{12}\text{O}_8\text{PS}_3$	$\text{C}_{22}\text{H}_{27}\text{Cu}_3\text{N}_4\text{O}_{12}\text{S}_2$
Kristallsystem Raumgruppe	Triklin $P\bar{1}$	Monoklin $P2_1/c$
a [Å]	11,731(5)	8,613(1)
b [Å]	11,448(5)	8,207(1)
c [Å]	14,296(6)	19,927(1)
α [°]	96,164(4)	90
β [°]	101,806(3)	99,12(1)
γ [°]	92,336(4)	90
V [Å ³]	1864,5(2)	1390,75(3)
Z	2	2
$\omega R_2(F^2)$ [%]	13,9	15,27
GooF	0,97	0,92

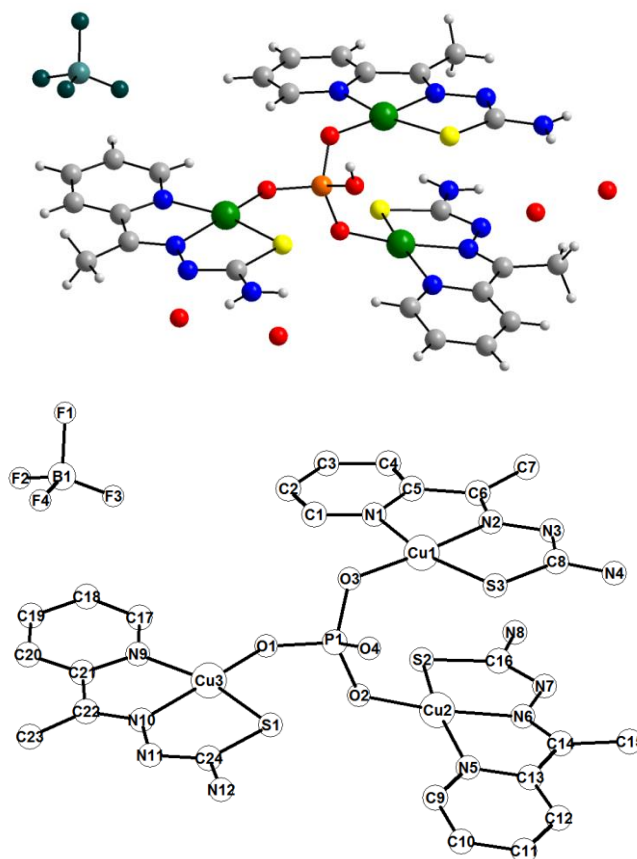


Abb. 5.3.1: Struktur und Schematische Darstellung der trinuklearen Verbindung (15).

Die Verbindung **(15)** zeigt die erste bisher bekannte Kristallstruktur einer trinuklearen Cu(II)-Hydrazon-Koordinationsverbindung mit einem Monohydrogenphosphat als verbrückendem Co-Liganden.

Die asymmetrische Einheit der triklinen Zelle der Verbindung **(15)** besteht aus einer trinuklearen Einheit $[\{\text{Cu}(\text{L}^{4a})\}_3(\text{PO}_4)]^+$, einem Tetrafluoroboratanion, welches aufgrund der unvollständigen Deprotonierung von HPO_4^{2-} zum Ladungsausgleich vorhanden ist, und vier eingelagerten Wassermolekülen. Die drei Kupferionen sind über eine HPO_4^{2-} -Brücke miteinander verknüpft. HPO_4^{2-} fungiert als tridentat-verbrückender Ligand wobei das Anion monodentat an jedes Kupfer-Ion gebunden ist.

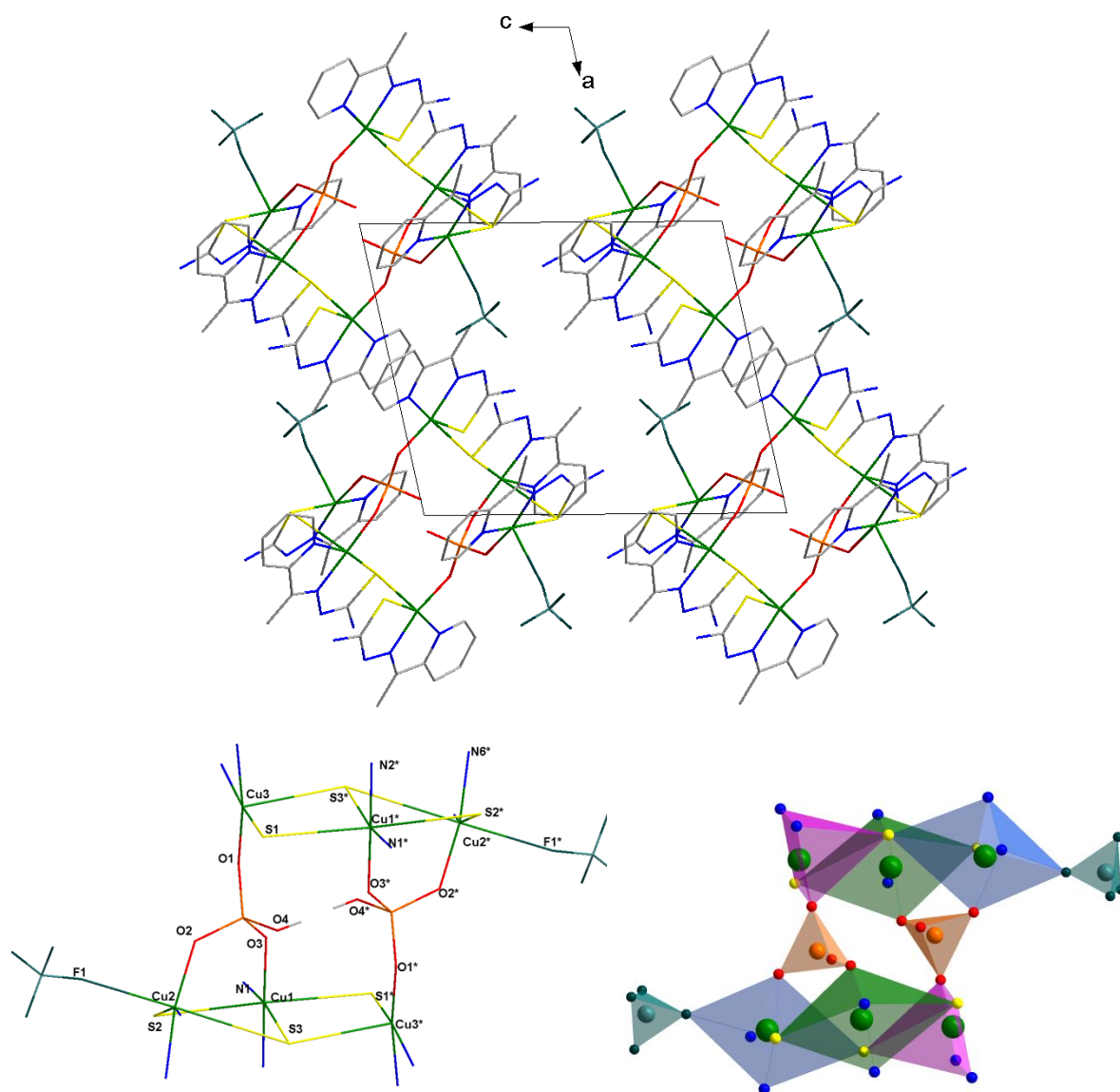


Abb. 5.3.2: oben: Elementarzelle von **(15)**. Unten links: Schematische Darstellung einer Liganden- und Phosphatverbrückte hexamere Einheit. Unten rechts: Kantenverknüpfte Polyeder der hexanuklearen Einheit.

Die Umgebung jedes Cu(II) wird in der ersten Koordinationssphäre durch die drei Donoratome des Liganden und ein Sauerstoffatom von HPO_4^{2-} , die eine quadratische N2SO-Grundfläche aufspannen, ausgebildet. Die Cu-N- und Cu-O-Bindungslängen (1,948 – 2,009 Å und 1,887 – 1,922 Å) liegen im Bereich bekannter Cu(II)-Verbindungen. Die quadratisch-planar koordinierten Cu(II)-Kationen unterscheiden sich in der zweiten Koordinationssphäre durch die Besetzung von einer oder beiden axialen Positionen unter Ausbildung von verzerrten quadratischen Pyramiden oder Jahn-Teller-verzerrten Oktaedern. Die Cu-D_{ax}-Bindungslängen sind in Tabelle 5.3.2 eingetragen. Für Cu1 kann eine oktaedrische Struktur festgestellt werden, die durch eine N2OS3-Einheit ausgebildet wird (Cu1-S1* = 3,229(1) Å, Cu1-S2 = 3,054(1) Å). Das Schwefelatom S1* stammt aus einer weiteren trimeren Einheit (siehe Abbildung 5.3.2). Diese „intermolekulare“ Cu-S1*-Bindung ist mit 3,23 Å länger als die intramolekulare Cu-S2-Bindung und liegt nur geringfügig außerhalb der oberen Grenze der Summe der van der Waals Radien [$\Sigma(\text{Cu}+\text{S})_{\text{v.d.W.}} = 3,2 \text{ Å}$]. Unter Berücksichtigung der langen Cu-S-Bindung könnte die Moleküleinheit auch als isolierte hexanukleare Verbindung betrachtet werden.

Tab. 5.3.2: Ausgewählte Bindungslängen für die trinukleare Verbindung (15).

(15)			
Cu1 – S3	2,269(2)	Cu1 – O3	1,922(3)
Cu1 – N1	2,004(4)	Cu1 – N2	1,948(4)
Cu2 – S2	2,244(1)	Cu2 – O2	1,899(3)
Cu2 – N5	1,984(4)	Cu2 – N6	1,954(4)
Cu3 – S1	2,277(1)	Cu3 – O1	1,887(3)
Cu3 – N9	2,009(4)	Cu3 – N10	1,948(4)
Cu1 – S2	3,054(1)	Cu1 – S1*	3,229(1)
Cu2 – F1	2,761(1)	Cu2 – S3	3,343(1)
Cu3 – S3*	3,072(1)		
Cu1-Cu2	3,427(2)	Cu1-Cu3	6,150(3)
Cu2-Cu3	5,837(3)	Cu1-Cu3*	3,636(1)

Die Verbindung (**24a**) stellt die erste trinukleare Verbindung dieser Art dar. (**24a**) kristallisiert als zentrosymmetrische trinukleare Einheit mit zwei Liganden als verbrückender Einheit. Die Umgebung der terminalen Kupferatome Cu1 und Cu3 wird durch N1O4-Einheiten unter Ausbildung einer quadratischen Pyramide besetzt. Das zentrale Kupferatom Cu2 bildet mit einer N2O2-Einheit eine quadratisch-planare Struktur.

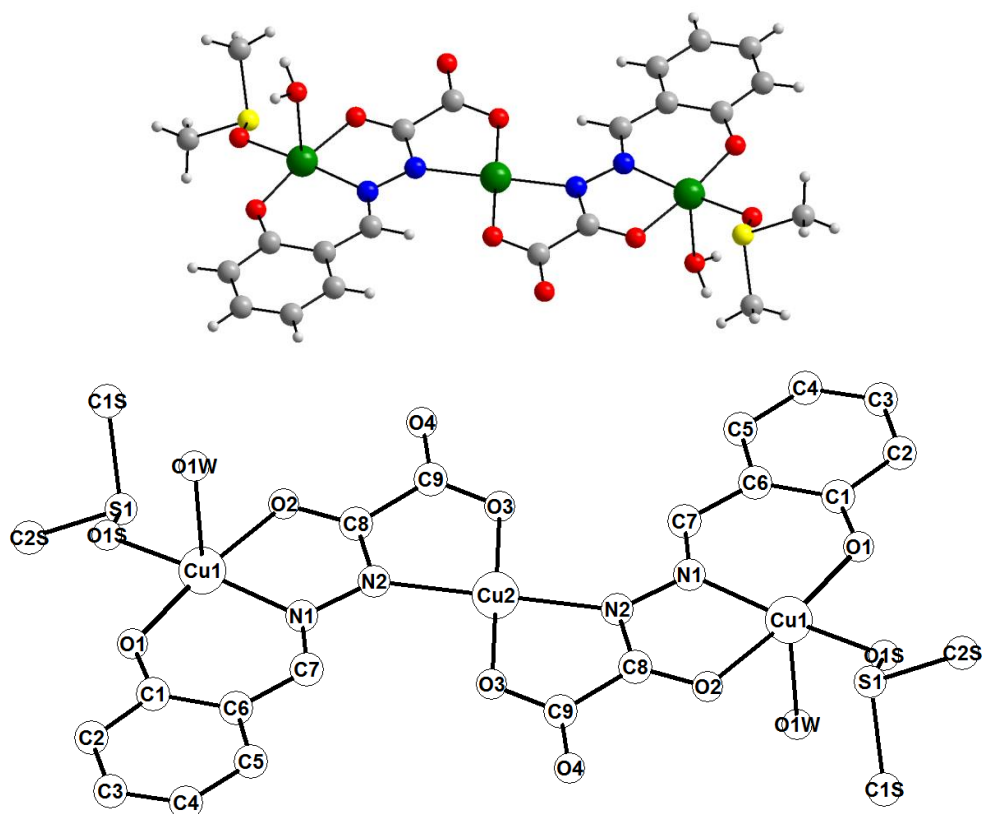


Abb. 5.3.3: Schematische Darstellung der trinuklearen Verbindung (**24a**).

Tab. 5.3.3: Ausgewählte Bindungslängen im trinuklearen Komplex (**24a**).

(24a)			
Cu1 – O1	1,878(5)	Cu1 – O2	1,969(4)
Cu1 – N1	1,932(5)	Cu1 – O1S	1,975(4)
Cu1 – O1W	2,427(6)		
Cu2 – O3	1,918(4)	Cu2 – N2	2,004(5)
Cu1-Cu2	4,792(2)	Cu1-Cu3	9,587(2)

Die Komplexe sind entlang der kristallographischen b-Achse in Reihe angeordnet. Die pseudo-polymere Einheiten entlang [010] werden durch Cu(II)- π -Wechselwirkung [Cu-C3, C4, C_{Mitte} = 3,396(2), 3,178(1), 3,222(2) Å] ausgebildet.

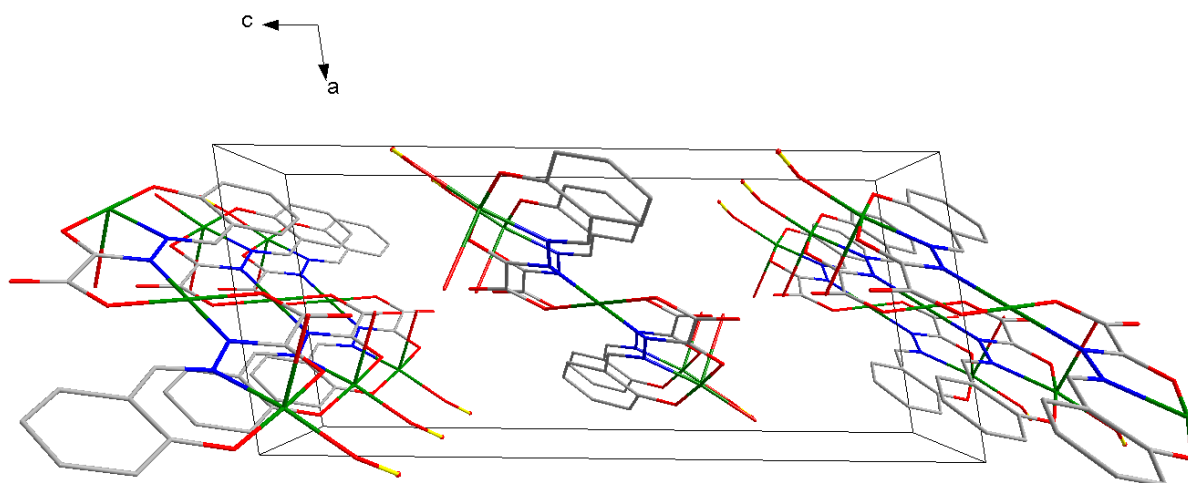


Abb. 5.3.4: Pseudo-Polymere Ketten entlang [010].

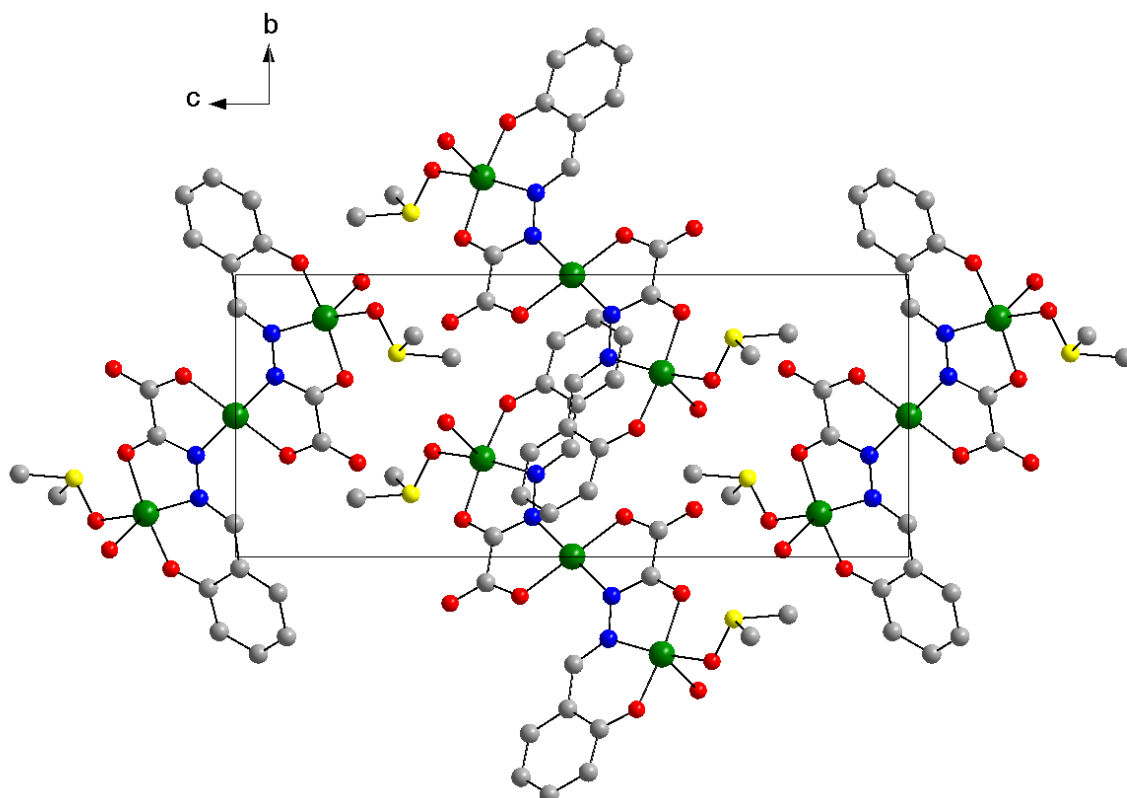


Abb. 5.3.5: Elementarzelle von (24a) entlang [100].

3.2 1D Verbindungen

Tab. 5.3.4: Kristallographische Daten für die Komplexe (3), (5) und (6).

Verbindung	$[\text{Cu}(\mu\text{-HL}^{2a})(\mu\text{-Cl})\text{Cl}]_{\infty}$ (3)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\mu\text{-SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_{\infty}$ (5)	$[\text{Cu}(\mu\text{-HL}^{2a})(\mu\text{-ox})]_{\infty}$ (6)
Summenformel	$(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{CuCl}_2)$	$(\text{C}_7\text{H}_{13}\text{N}_3\text{SO}_6\text{Cu})$	$(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{Cu})$
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a [Å]	6,920(2)	7,078(2)	7,938(2)
b [Å]	8,566(2)	8,752(2)	8,469(2)
c [Å]	9,168(3)	9,903(3)	9,339(2)
α [°]	66,358(3)	84,320(2)	64,130(2)
β [°]	73,857(4)	76,814(2)	75,271(2)
γ [°]	75,197(4)	77,697(2)	63,149(2)
V [Å ³]	472,1(4)	582,8(5)	502,8(2)
Z	2	2	2
$\omega R_2(F^2)$ [%]	10,10	0,11	0,15
GooF	0,67	0,86	1,05

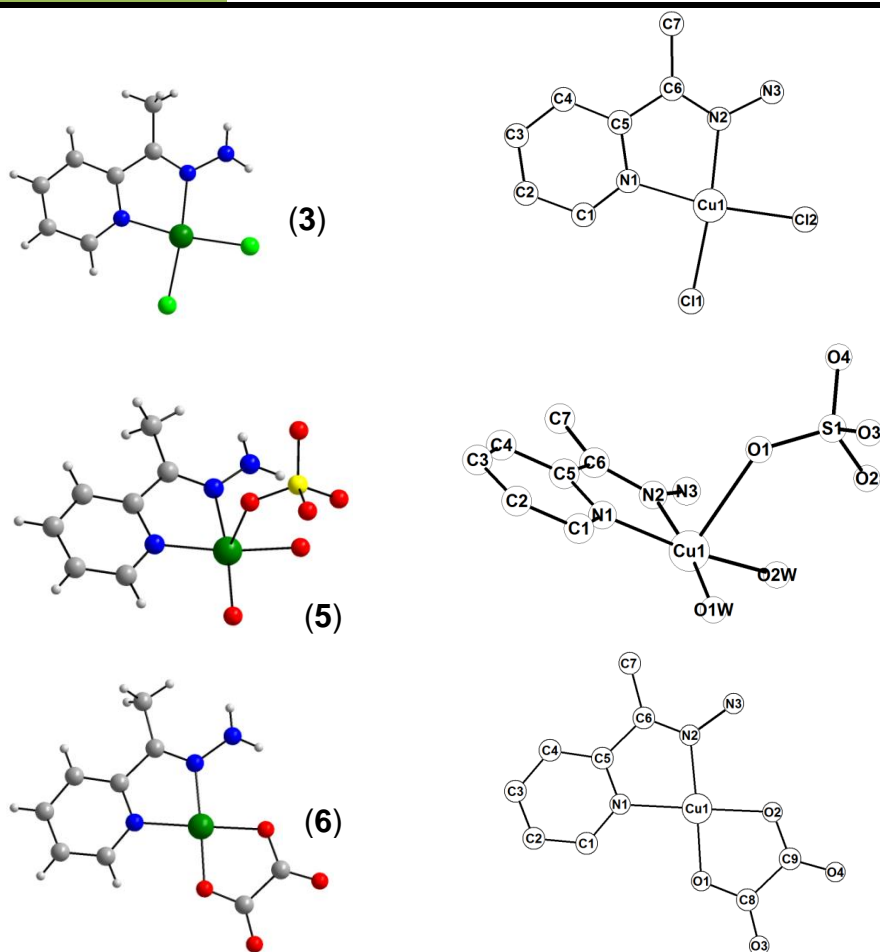


Abb. 5.3.6: Schematische Darstellung der Verbindungen (3), (5) und (6).

Die asymmetrische Einheit der Verbindung **(3)** besteht aus einem vierfach koordinierten Cu(II)-Kation. Die quadratisch-planare Ebene wird aus dem Pyridinstickstoff N2, dem Iminstickstoff N2 und den beiden Chloridionen Cl1 und Cl2 aufgespannt. Die Ligand-Metall-Abstände in den Verbindungen **(3)**, **(5)** und **(6)** liegen in dem Bereich bekannter Koordinationsverbindungen [Cu-N = 2,008-2,021 Å, Cu-Cl = 2,258-2,288 Å]. Die freien axialen Koordinationsstellen werden von den Donoratomen N3 und Cl2 benachbarter Moleküleinheiten besetzt [Cu-N3* = 2,765(9), Cu-Cl2* = 2,991(4) Å].

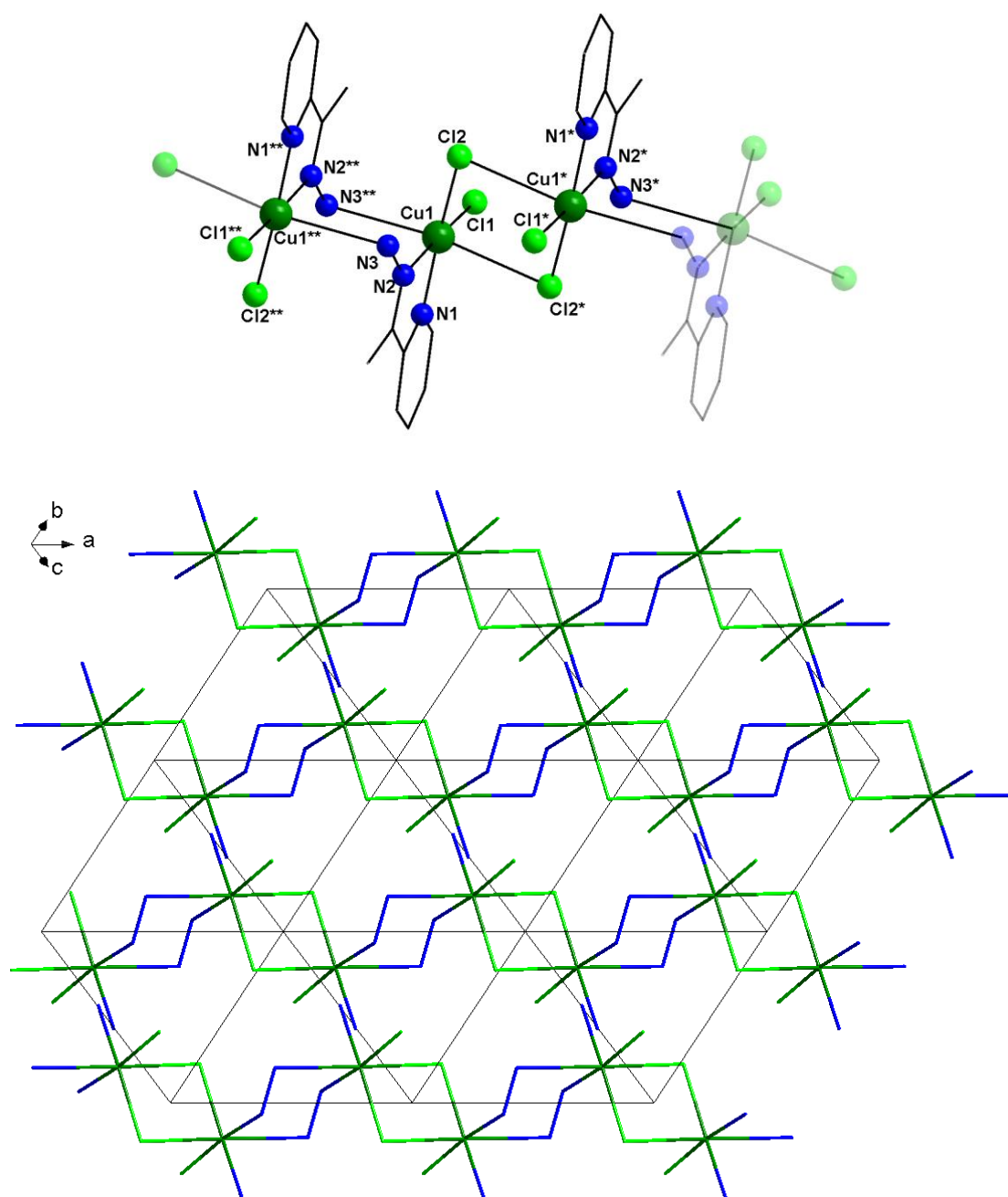


Abb. 5.3.7: Elementarzelle mit Liganden- und Halogenid-verknüpfte 1-D-Zickzackketten entlang [111].

Der Cu-Cu-Abstand für Cu1-Cu1*, der durch die Liganden-Verbrückung zustande kommt, beträgt 4,399(2) Å und ist im Vergleich zum Cu-Cu-Abstand, der durch die Halogenverbrückung zustande kommt [3,805(2) Å] nur geringfügig größer. Der Cu-Cu-Abstand in der Chlorverbindung liegt im Bereich der literaturbekannten Werte für Cu₂Cl₂-Einheiten.

Die asymmetrische Einheit der Verbindung (**5**) besteht aus einem fünffach koordinierten Cu(II)-Ion mit einer quadratisch-pyramidalen Geometrie. Die Donoratome N1 und N2 des Liganden **HL**^{2a} sowie die Sauerstoffatome O1w und O2w der koordinierten Wassermoleküle bilden die quadratische Ebene. Die axiale Position der wird von dem Sauerstoffatom O1 des Sulfatanions besetzt [Cu-O1w, O2w, N1, N2 = 1,972(3), 1,977(3), 1,982(4), 1,992(4) Å]; [Cu-O1_{Sulfat} = 2,505(4) Å].

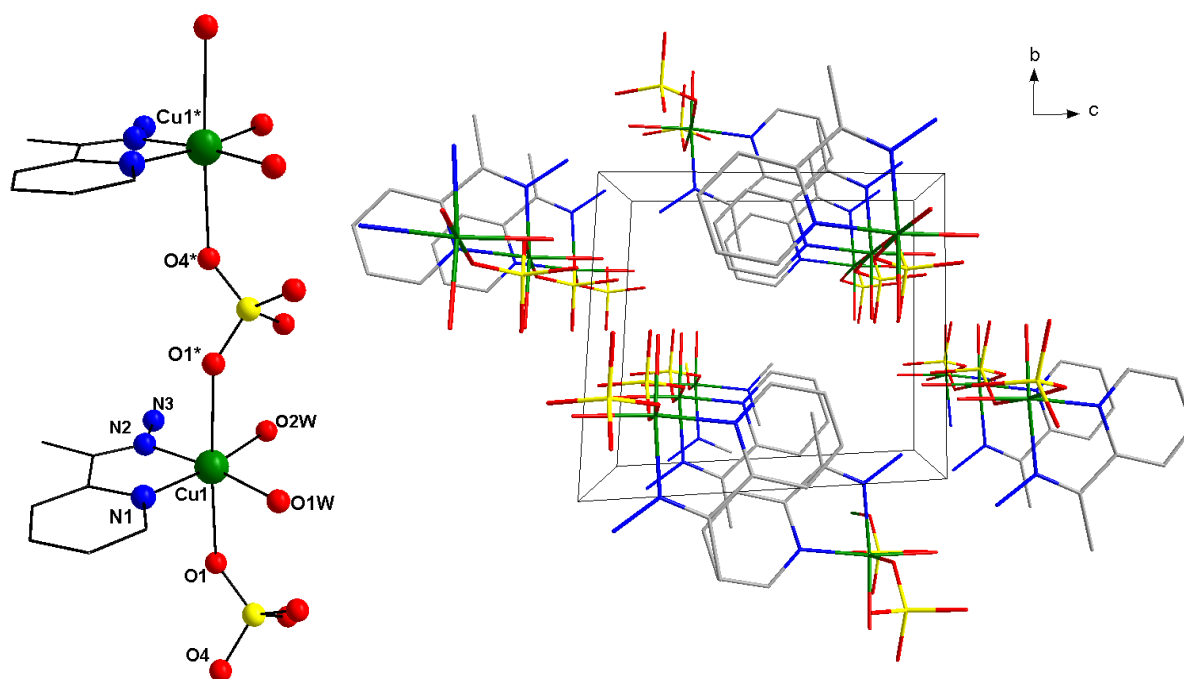


Abb. 5.3.8: μ -(SO₄) verbrückte 1-D-Stränge entlang [100].

Die Umgebung des Cu(II)-Kations wird durch ein Sauerstoffatom O4* eines weiteren Sulfatanions unter Ausbildung eines Jahn-Teller-verzerrten Oktaeders besetzt. Die axiale Bindungslänge Cu-O4* = 2,945(3) Å ist nur geringfügig kürzer als die Cu-O1-Bindungslänge. Die Sulfatanionen fungieren als bis-monodentat verbrückende Liganden. Aufgrund des sterischen Anspruchs und der elektrostatischen Abstoßung sind die Sulfatanionen in der Koordinationssphäre der Kupferatome trans zueinander angeordnet. Die Zentralteilchen werden zu

eindimensionalen Strängen entlang der kristallographischen a-Achse verknüpft. Die intramolekularen Cu-Cu-Abstände sind mit 7,08 Å deutlich länger als literaturbekannte Daten für Sulfat-verbrückte polymere Cu-Komplexe. In der Verbindung (5) liegt einer der wenigen bekannten 1D-Stränge vor, in denen die Sulfatanionen in der bis-monodentaten Form verbrücken.^[7]

In der Verbindung (6) besetzen neben dem Pyridinstickstoff N1 und dem Azomethinstickstoff N2 des Liganden die zwei Sauerstoffatome O1 und O2 des Oxalat-anions die basalen Koordinationsstellen. Die Abstände liegen mit den Werten Cu-N1,N2,O1,O2 = 1,984(3), 1,987(3), 1,922(3), 1,944(2) Å im Bereich literaturbekannter Verbindungen von Hydrazon-Kupferkomplexen mit Oxalat als Anion.^[8]

Die Umgebung des Cu(II)-Ions wird durch ein N3O3-Donorset ausgebildet, wodurch ein Jahn-Teller-verzerrtes Oktaeder entsteht.

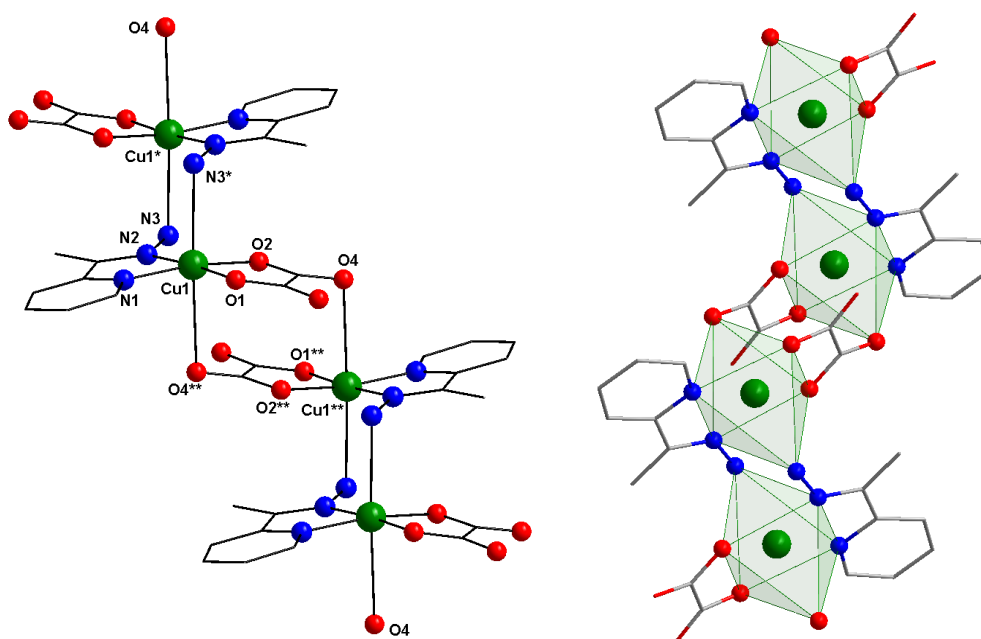


Abb. 5.3.9: Oxalat- und Liganden-verknüpfter 1-D-Strang in (6).

Die axialen Positionen der Cu(II)-Ionen werden durch den verbrückenden Aminstickstoff N3* des Liganden und in der trans-Position durch das verbrückende Sauerstoffatom O4* eines Oxalatanions besetzt [Cu,N3*, O4* = 2,598(4), 2,838(4) Å]. Der Cu1-Cu1*-Anstand, der durch den verbrückenden Liganden zustande kommt, beträgt 4,208(1) Å. Während der Cu1-Cu1**-Abstand, der durch das verbrückende Oxalatanion entsteht, mit 5,193(1) Å deutlich länger ist.

Das Oxalatanion koordiniert sowohl in der bidentaten als auch in der monodentaten Form. Durch die Liganden- und Oxalatverbrückung werden die Kupferatome zu eindimensionalen Zick-Zack-Ketten verknüpft, die entlang der kristallographischen a-Achse verlaufen.

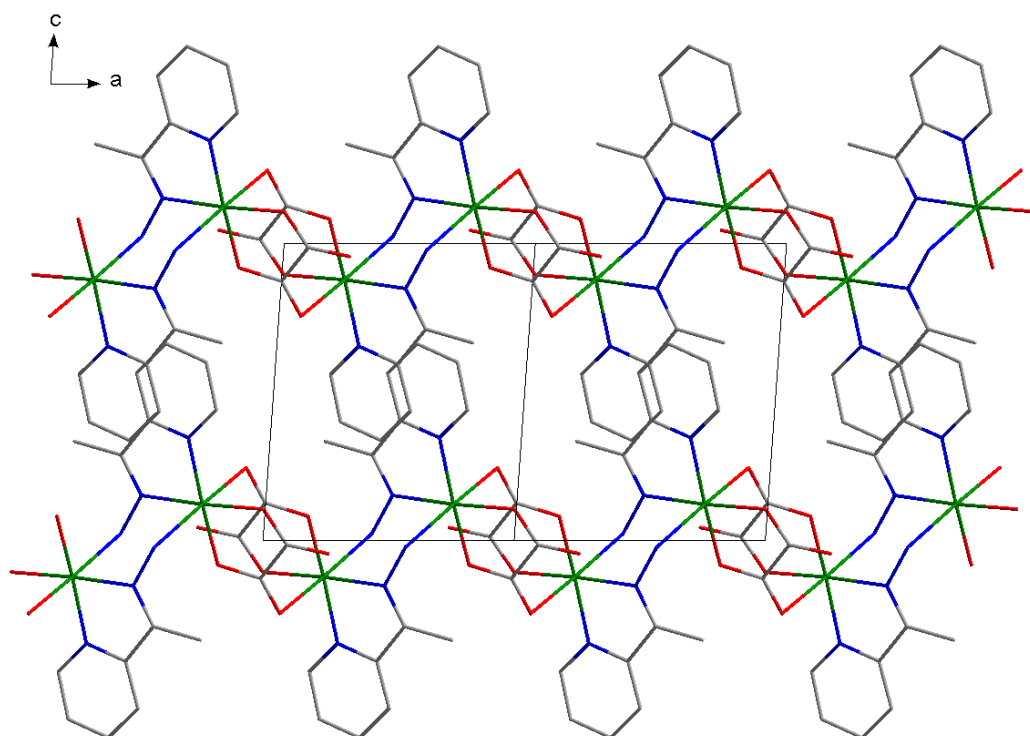


Abb. 5.3.10: Elementarzelle der Verbindung **(6)** entlang [010].

Tab. 5.3.5: Ausgewählte Bindungslängen für **(3)**, **(5)** und **(6)**.

(3)				(5)			
Cu – N1	2,008(7)	Cu – N2	2,021(8)	Cu – N1	1,982(4)	Cu – N2	1,992(4)
Cu – Br1	2,253(3)	Cu – Cl1	2,288(3)	Cu – O1W	1,972(3)	Cu – O2W	1,977(3)
Cu – N3*	2,796(9)	Cu – Cl2*	2,991(4)	Cu – O1	2,505(4)	Cu – O4*	2,495(3)
Cu1 – Cu1*	4,331(4)	Cu1 – Cu1**	5,164(4)	Cu1 – Cu1*	4,332(5)		
(6)							
Cu – N1	1,984(3)		Cu – N2	1,987(3)			
Cu – O1	1,922(3)		Cu – O2	1,944(2)			
Cu – N3*	2,598(4) ^(†)		Cu – O4**	2,838(4) ^(†)			
Cu1 – Cu1*	4,208(1)		Cu1 – Cu1**	5,193(1)			

Tab. 5.3.6: Kristallographische Daten für die Verbindungen (1) und (2).

Verbindung	[Cu ₂ (pmk)Cl ₄] (1) ^[8]	[Cu ₂ (pmk)Br ₄] (2)
Summenformel	[C ₁₄ H ₁₄ Cl ₄ Cu ₂ N ₄]	[C ₁₄ H ₁₄ Br ₄ Cu ₂ N ₄]
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
a [Å]	9,055(1)	9,212(1)
b [Å]	14,110(2)	14,532(2)
c [Å]	15,091(3)	15,346(2)
α [°]	90	90
β [°]	108,82(1)	106,40(1)
γ [°]	90	90
V [Å ³]	1824,90(9)	1970,90(7)
Z	4	4
$\omega R_2(F^2)$	0,0835	0,1433
GooF	0,655	0,899

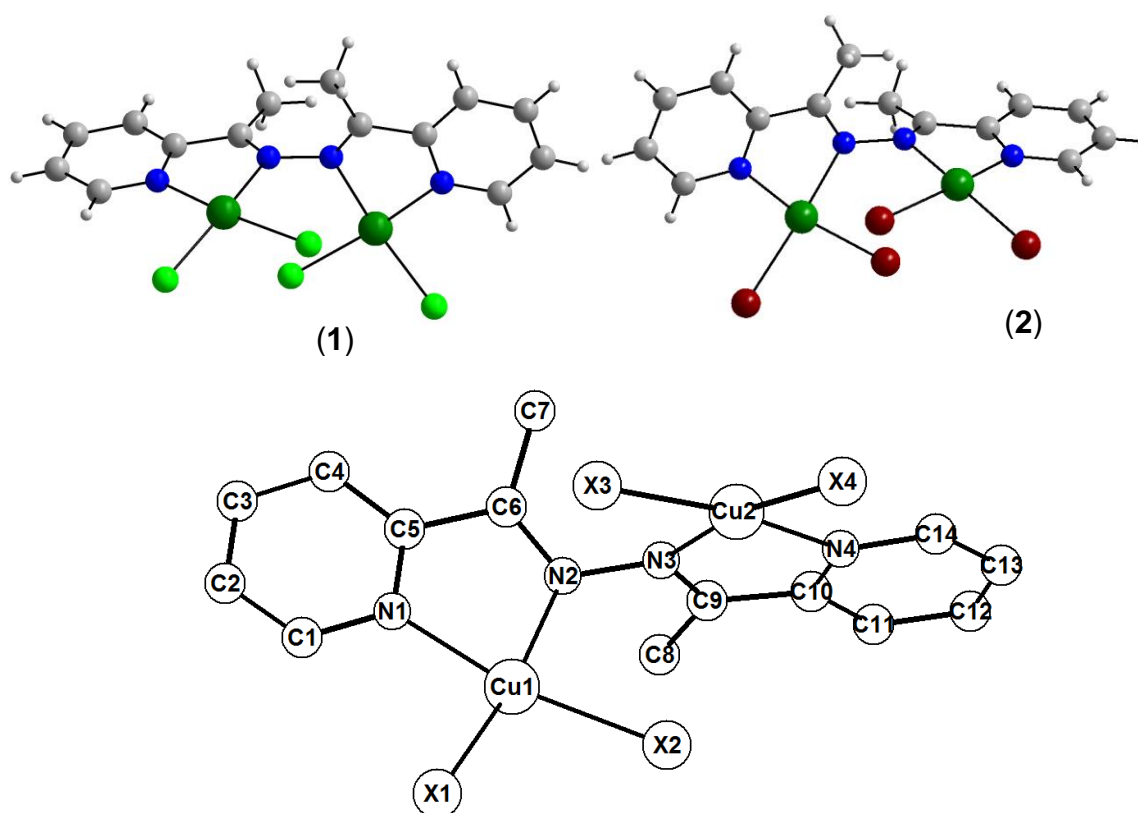


Abb. 5.3.11: Schematische Darstellung der Verbindungen (1) und (2).

Die Verbindungen (1) und (2) sind literaturbekannt. Allerdings wurde bislang nur die Kristallstruktur des Chloridderivates Ende der 80er von O'Connor *et al.* veröffentlicht.^[8]

Die isostrukturellen Verbindungen (1) und (2) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe mit je 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit der Elementarzelle besteht aus einem dinuklearen Molekül der Zusammensetzung $\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{X}_4$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ oder Br . Die Cu(II)-Kationen koordinieren über die Pyridin- und Azomethinstickstoffatome unter Ausbildung von fünfgliedrigen Chelatringen. In erster Koordinationssphäre sind die Kupferatome quadratisch-planar umgeben, wobei die basalen Positionen von den Stickstoffatomen und den Halogenidanionen besetzt werden.

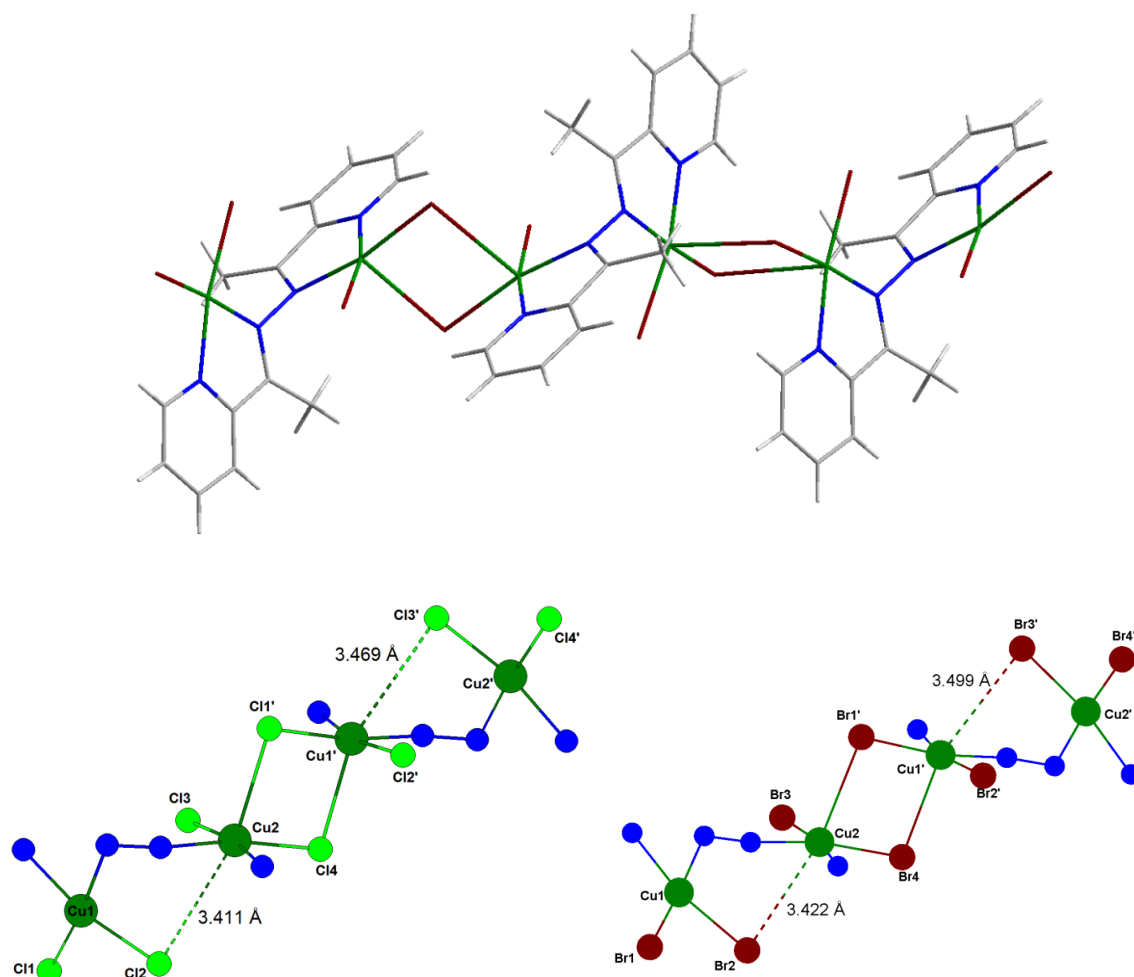


Abb. 5.3.12: Liganden- und halogenverbrückte Cu(II)-Ionen in den Verbindungen (1) und (2).

Die Kupferatome Cu1 und Cu2 sind über die Azabrücke N2-N3 des Liganden verbrückt. Der intramolekulare Cu-Cu-Abstand beträgt für **(1)** $d(\text{Cu1-Cu2}) = 4,04(1) \text{ \AA}$ und für **(2)** $d(\text{Cu1-Cu2}) = 4,02(1) \text{ \AA}$. Die Umgebung jedes Zentralteilchens wird durch weitere Halogenidanionen benachbarter dinuklearer Einheiten besetzt, sodass sich eine quadratisch-pyramidale Koordinationsumgebung für jedes Kupferkation ergibt. O'Connor *et al.* beschreiben die Koordinationsumgebung der Kupferkationen als tetragonal verzerrtes Oktaeder mit N_2X_4 -Chromophoren. Eine genauere Betrachtung der Kristallstrukturen zeigt, dass die Besetzung der zweiten axialen Positionen in einem Abstand von $\text{Cu-X}_{\text{axial}} = 3,411 - 3,499(1) \text{ \AA}$ weit außerhalb der zulässigen Summe der van der Waals Radien liegt [$r(\text{Cu})+r(\text{Cl}) = 3,15 \text{ \AA}$; $r(\text{Cu})+r(\text{Br}) = 3,25 \text{ \AA}$]. Die intramolekulare Wechselwirkung der X_2 -Anionen zu Cu2 ist eher ein Effekt, der aus der *trans-trans*-Anordnung des Liganden und aus sterischen Gründen resultiert. Obwohl der Ligand ein durchgehendes konjugiertes π -System aufweist, ist es in der Koordinationsverbindung nicht planar, sondern unterliegt einer Verdrillung. Die Ebenen, die die Pyridinringe aufgrund dieser Verdrillung aufspannen, stehen fast 90° zueinander [$89,66^\circ$ für **(1)** und $89,44^\circ$ für **(2)**]. Die Anordnung wird zusätzlich durch starke Wasserstoffbrückenbindungen und andere intermolekulare Wechselwirkungen stabilisiert.

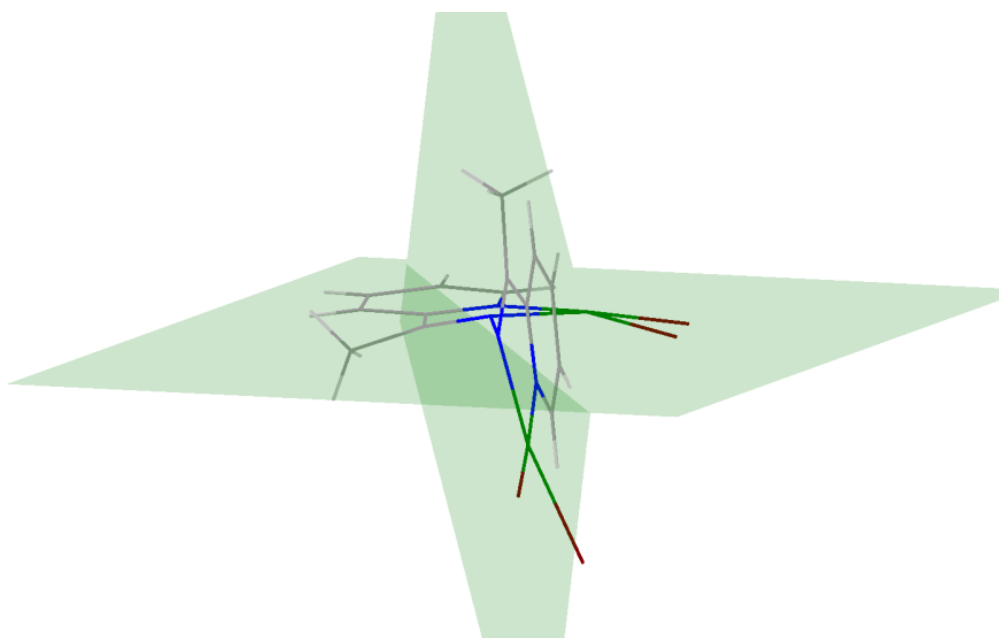


Abb. 5.3.13: Verdrillung der Pyridinringe in **(2)**.

Die Verbrückung der Cu(II)-Kationen über die Halogenidanionen führt zu eindimensionalen Strängen, die entlang der kristallographischen c-Achse verlaufen.

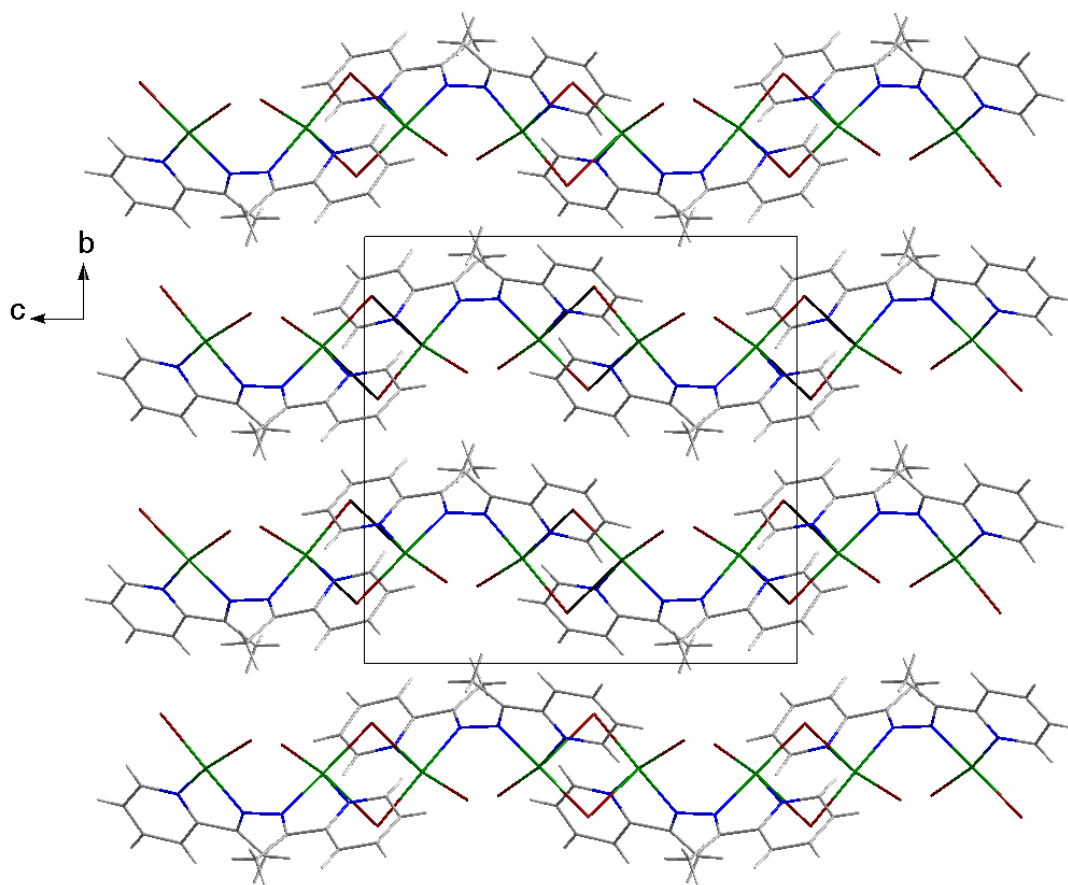


Abb. 5.3.14: Elementarzelle der Verbindung (2) entlang [100].

Tab. 5.3.7: Ausgewählte Bindungslängen für (1) und (2).

[Cu ₂ (pmk)Cl ₄] (1)				[Cu ₂ (pmk)Br ₄] (2)			
Cu1 – N1	2,030(5)	Cu1 – N2	2,031(5)	Cu1 – N1	2,031(7)	Cu1 – N2	2,050(8)
Cu1 – Cl1	2,249(2)	Cu1 – Cl2	2,252(2)	Cu1 – Br1	2,396(1)	Cu1 – Br2	2,403(1)
Cu2 – N3	2,053(5)	Cu2 – N4	2,017(5)	Cu2 – N3	2,036(7)	Cu2 – N4	2,047(7)
Cu2 – Cl3	2,248(2)	Cu2 – Cl4	2,256(2)	Cu2 – Br3	2,406(1)	Cu2 – Br4	2,389(1)
Cu1 – Cl4	2,784(1)	Cu2 – Cl1	2,881(1)	Cu1 – Br4	2,963(1)	Cu2 – Br1	3,111(1)
N2 – N3	1,409(6)	N2 – C6	1,292(7)	N2 – N3	1,371(4)	N2 – C6	1,263(5)
N3 – C9	1,282(7)			N3 – C9	1,263(5)		
Cu1-Cu2	4,036(1)	Cu2-Cu1'	3,666(1)	Cu1-Cu2	4,022(1)	Cu2-Cu1'	3,892(1)

3.3 Verbindungen mit zweidimensionalen Strukturen

Tab. 5.3.8: Kristallographische Daten für die polynuklearen Verbindungen (4) und (7).

Verbindung	$[\text{Cu}(\mu\text{-HL}^{2a})(\mu\text{-Br})\text{Br}]_{\infty}$ (4)	$[\text{Cu}(\mu\text{-HL}^{2a})(\mu\text{-SCN})\text{SCN}]_{\infty}$ (7)	$[\text{Cu}(\mu\text{-L}^{6a})(\mu\text{-SCN})]_{\infty}$ (37)
Summenformel	$(\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{CuBr}_2)$	$(\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_5\text{S}_2\text{Cu})$	$(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{N}_5\text{S}_1\text{Cu})$
Kristallsystem Raumgruppe	Orthorhombisch Pbca	Monoklin P2 ₁ /c	Monoklin P2 ₁ /n
a [Å]	7,759(1)	11,053(1)	12,468(2)
b [Å]	14,963(2)	7,241(1)	7,831(1)
c [Å]	17,778(2)	16,096(2)	13,434(2)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	104,479(2)	100,691(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	2063,97(6)	1247,3(5)	1288,9(4)
Z	8	4	4
$\omega R_2(F^2)$ [%]	18,15	8,00	9,5
Goof	0,98	0,76	0,93

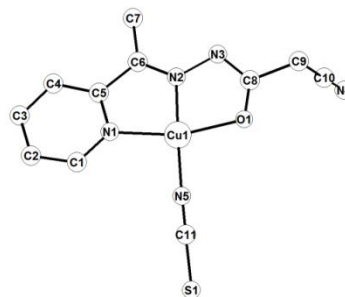
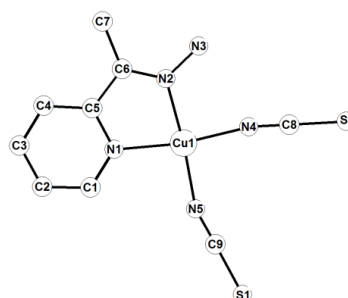
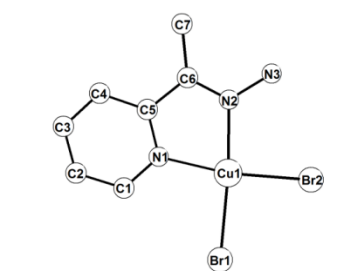
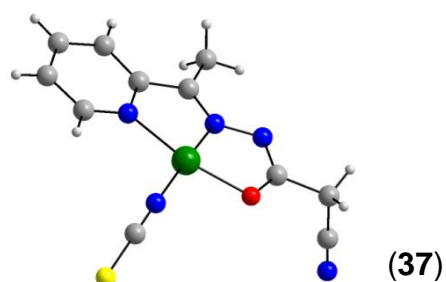
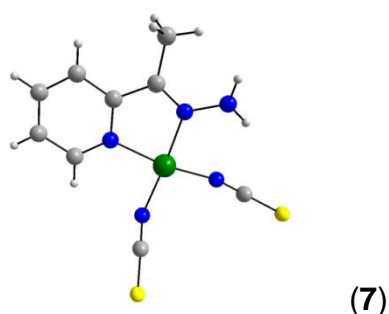
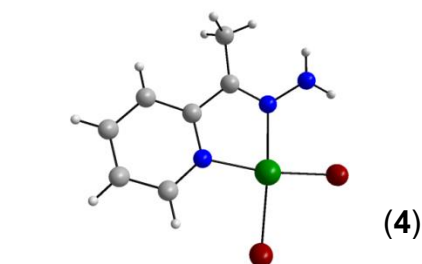


Abb. 5.3.15: Struktur und schematische Darstellung der Verbindungen (4), (7) und (37).

Die Komplexe **(4)**, **(7)** und **(37)** kristallisieren als zentrosymmetrische Einheiten. Die asymmetrische Einheit in **(4)** besteht aus einem vierfach koordinierten Cu(II)-Kation. Die basale Ebene wird von N1 und N2 sowie zwei *cis*-ständigen Br⁻-Liganden aufgespannt [Cu-N = 2,019-2,030 Å und Cu-Br = 2,406-2,424 Å]. In der asymmetrischen Einheit der Verbindung **(7)** ist das Cu(II)-Ion quadratisch- durch zwei Stickstoffatome N1 und N2 des Liganden sowie durch die Stickstoffatome N4 und N5 von zwei *cis*-ständigen Isothiocyanatanionen umgeben [Cu-N = 1,932 -2,007(3) Å]. Die Bindungslängen sind in Tabelle 5.3.7 eingetragen und liegen im Bereich literaturbekannter Werte.^[9]

Die Cu(II)-Ionen sind 6-fach koordiniert. In der Verbindung **(4)** werden die axialen Positionen von den Donoratomen Br1 und N3 von zwei benachbarten monomeren Einheiten ausgebildet (siehe Abb. 5.3.16). [Cu-N3*,Br1' = 2,796, 3,228(2) Å]. Die oktaedrische Struktur um jedes Cu(II)-Ion wird in **(4)** durch die [N3Br3]-Einheiten ausgebildet und unterliegt der Jahn-Teller-Verzerrung.

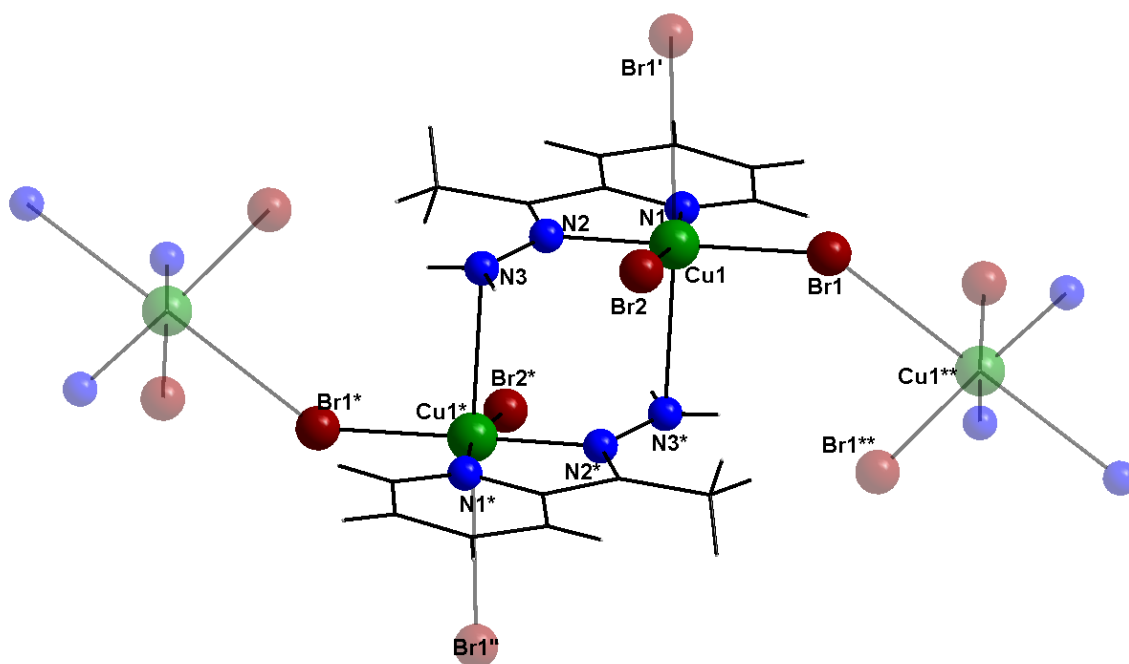


Abb. 5.3.16: Liganden- und Bromid-verbrückte polynukleare Einheiten in **(4)**.

Die axial koordinierten Donoratome fungieren als verbrückende Einheiten. Diese Verbrückungen führen zu einer Schichtstruktur parallel zur kristallographischen ab-Ebene. Die wabenartige Struktur besteht aus [Cu₆Br₆N₈]-Einheiten. Die Cu-Cu-Abstände unterscheiden sich je nach Verbrückungseinheit. Der Cu1-Cu1*-Abstand, der durch die Liganden-Verbrückung zustande kommt, beträgt 4,331(4) Å für **(4)**. Der

Cu-Cu-Abstand, der durch die Halogenverbrückung zustande kommt, unterscheidet sich stark mit 5,164(4) Å. Der Cu-Cu-Abstand in der Bromverbindung weicht etwas von bisher bekannten Literaturdaten [3,6-4,2 Å] ab.^[10]

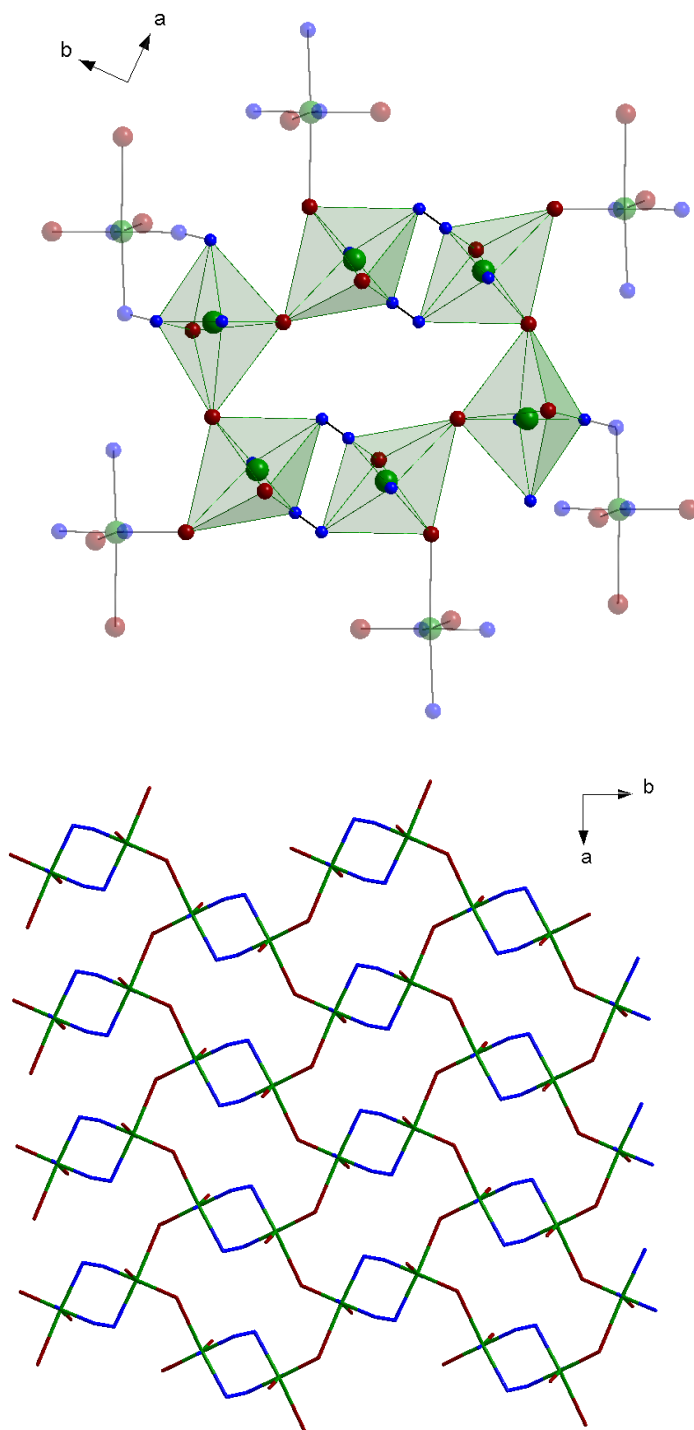


Abb. 5.3.17: 2D-Schicht in der Verbindung (4) entlang [001].

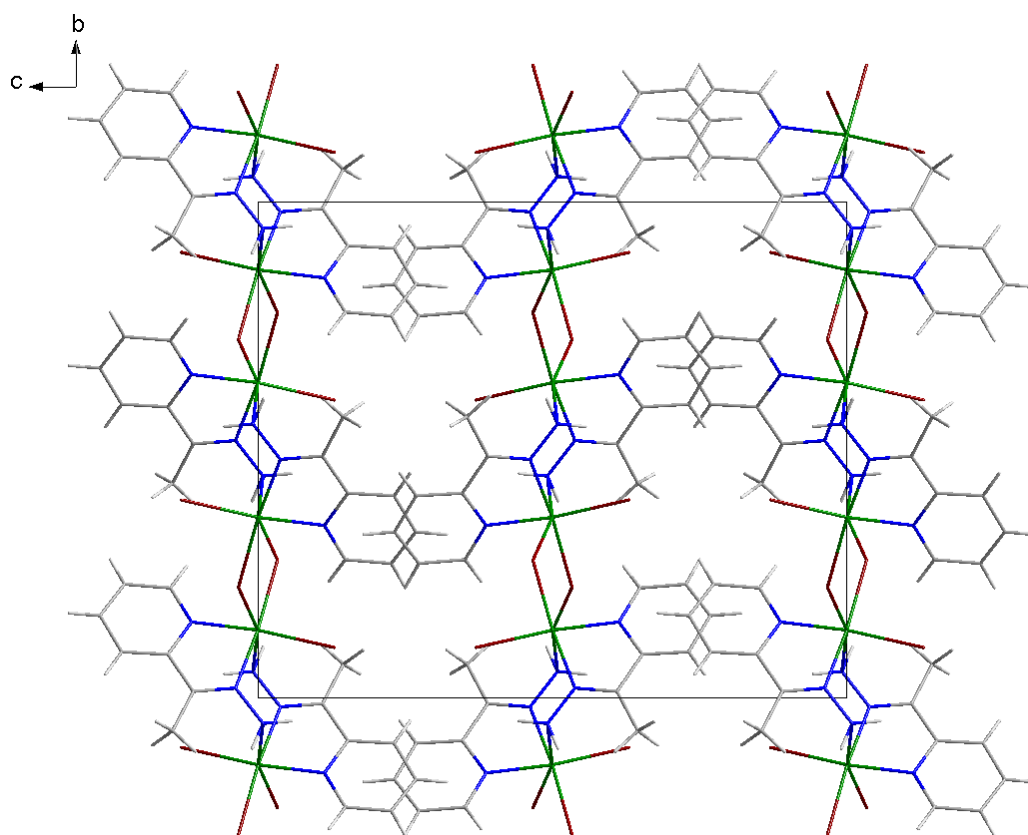


Abb. 5.3.18: Elementarzelle der Verbindung (4) entlang [100].

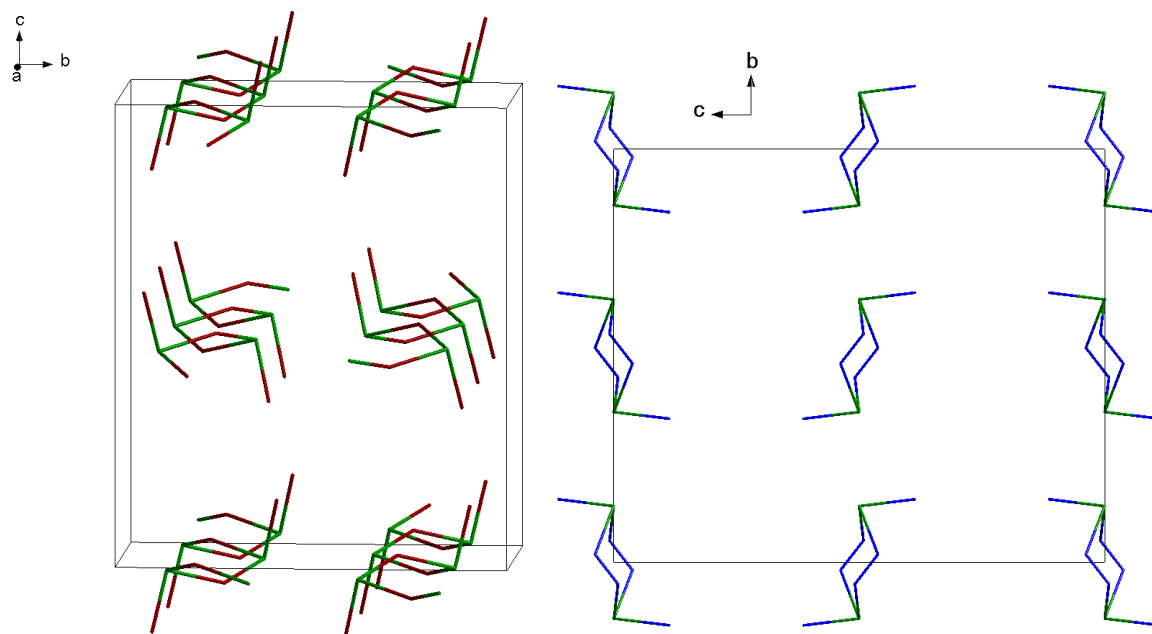


Abb. 5.3.19: links: Unendliche 1-D-Cu-Br-Stränge entlang [100]; rechts: Sesselkonformation der Azaverknüpfung.

In (7) werden die monomeren Einheiten durch den Liganden unter Ausbildung von sechsgliedrigen Chelatringen zu dimeren Einheiten verknüpft. Ein Isothiocyanat-Anion fungiert als bidentater verbrückender Ligand, der die dimeren Einheiten unter Ausbildung eines achthgliedrigen Ringes zusätzlich verknüpft. [Cu-N3* = 2,733(3) Å, Cu-S2** = 3,026(3) Å]. Die Abstände der Cu(II)-Ionen voneinander sind abhängig vom Verbrückungselement. Der Cu-Cu-Abstand, der durch den verbrückenden Liganden zustande kommt, beträgt Cu1-Cu1* = 4,332(5) Å, während der Abstand durch die fast lineare Isothiocyanat-Gruppe mit Cu1-Cu1** = 5,854(5) Å deutlich länger ist ($\angle \text{S-C-N} = 178,1(7)^\circ$). Die oktaedrische Umgebung wird durch [N5S1]-Einheiten ausgebildet.

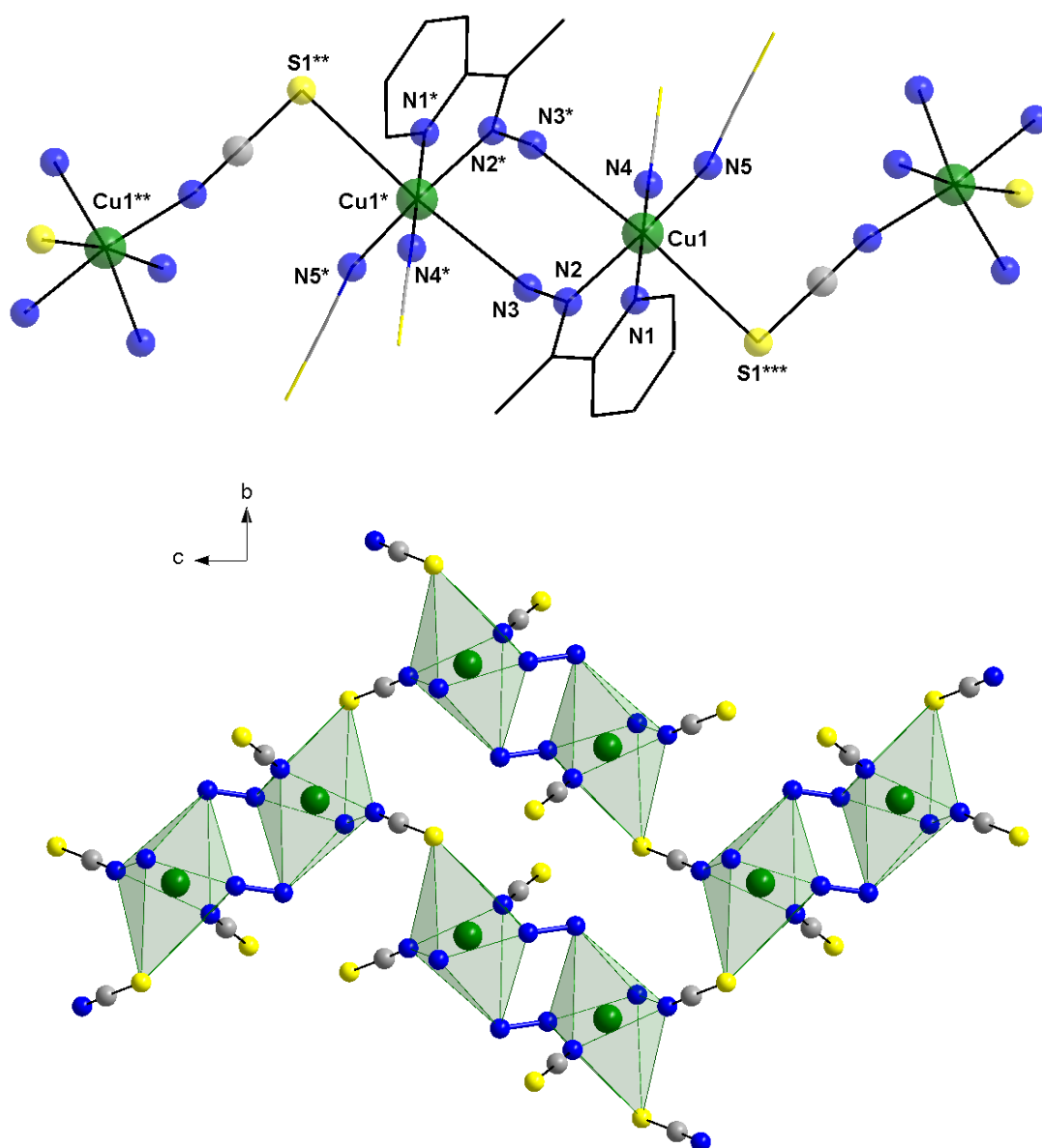


Abb. 5.3.20: Liganden- und Isothiocyanat-verbrückte polynukleare Einheiten in (7).

Es entsteht eine wabenartige 2D-Schichtstruktur, die parallel zur kristallographischen bc-Ebene liegt.

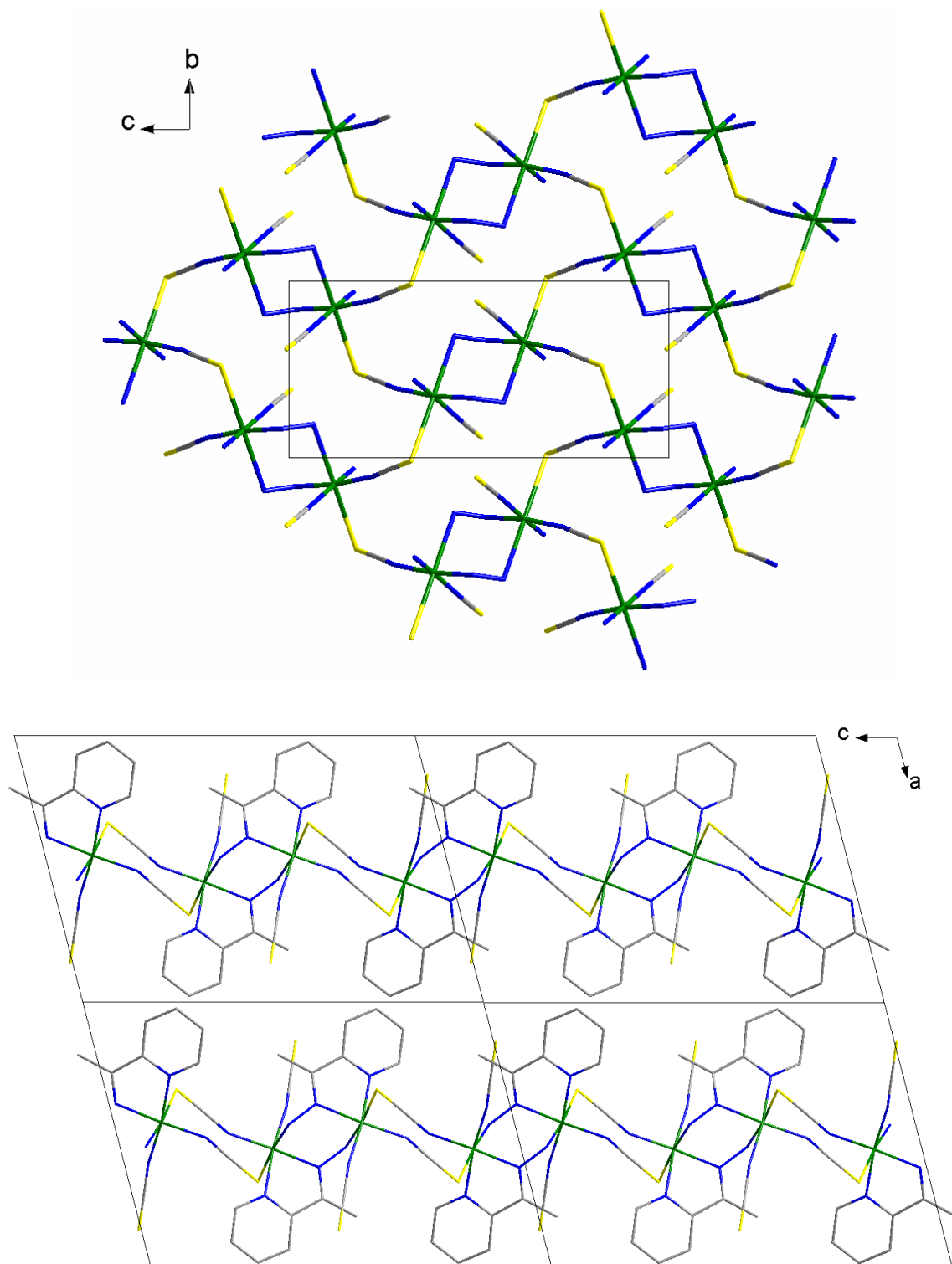


Abb. 5.3.21: μ -1-3-SCN-Verbrückung unter Ausbildung einer 2-D-Schichtstruktur.

In **(37)** liegen Liganden-verbrückte dimere Einheiten vor. $[\text{Cu}-\text{N4}^* = 2,727(3) \text{ \AA}]$. Diese Dimere werden entlang der kristallographischen b-Achse zusätzlich durch Isothiocyanat-Anionen im end-on-Modus zu polymeren Einheiten verknüpft $[\text{Cu}-\text{S2}^{**} = 2,914(1) \text{ \AA}]$. Es entsteht eine 2-D-Schichtstruktur. Die axialen Bindungslängen sind im Vergleich zu der Verbindung **(7)** kleiner. Der Cu-Cu-Abstand, der durch den verbrückenden Liganden zustande kommt, beträgt $\text{Cu1}-\text{Cu1}^* = 7,378(1) \text{ \AA}$, während der Abstand durch die fast lineare Isothiocyanat-Gruppe ($\angle \text{S-C-N} = 179,3(3)^\circ$) mit $\text{Cu1}-\text{Cu1}^{**} = 5,936(1) \text{ \AA}$ deutlich kleiner ist. Die oktaedrische Umgebung wird durch $[\text{N4O1S1}]$ -Einheiten ausgebildet. Die Cu-Liganden-Abstände liegen im Bereich bereits diskutierter Verbindungen und sind in Tabelle 5.3.7 eingetragen.

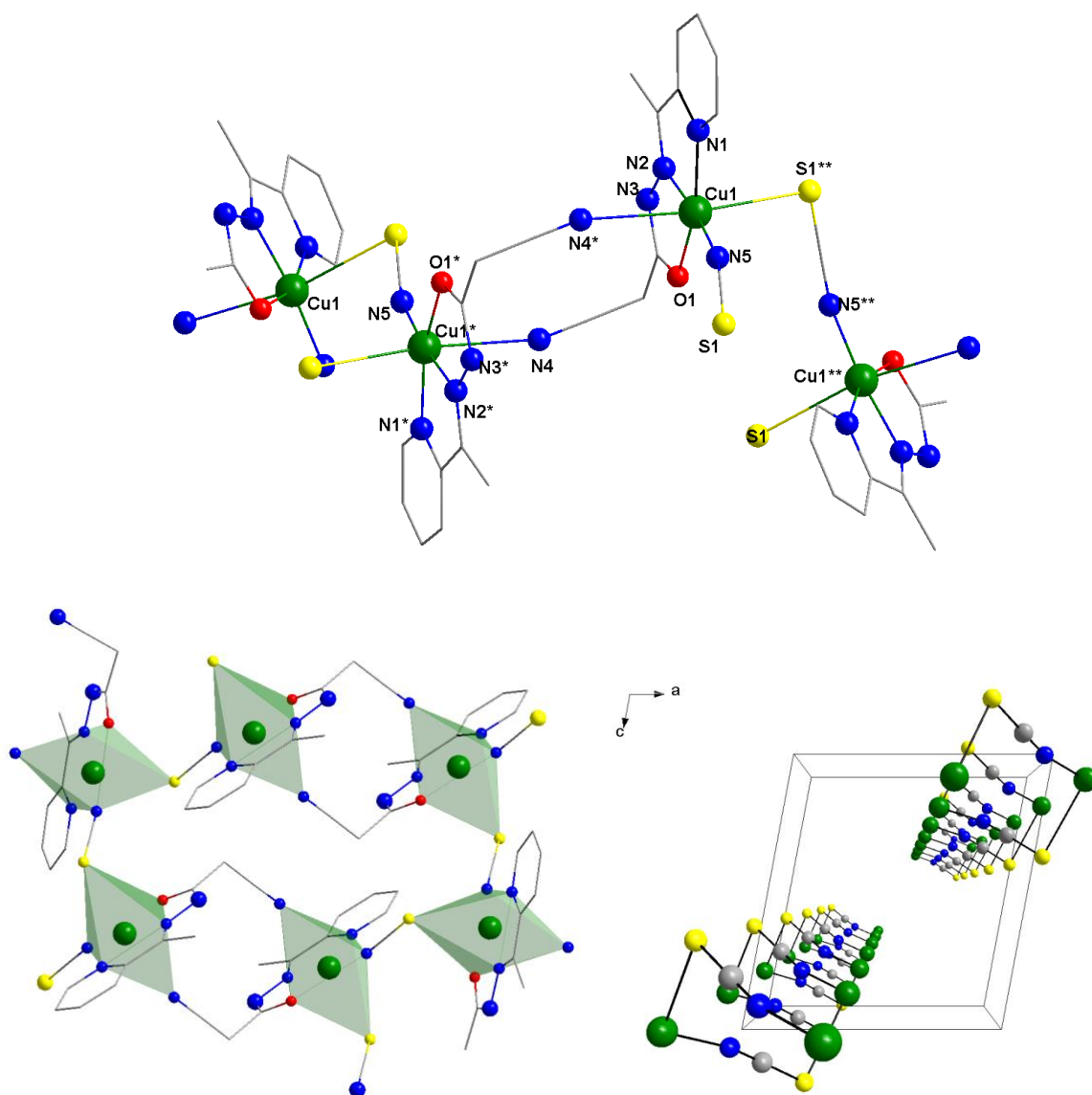


Abb. 5.3.22: oben: sechsfach koordinierte Cu(II)-Kationen; unten links: hexamere Einheit durch Liganden-und SCN-Verbrückung; unten rechts: SCN-Cu-Kette entlang $[010]$.

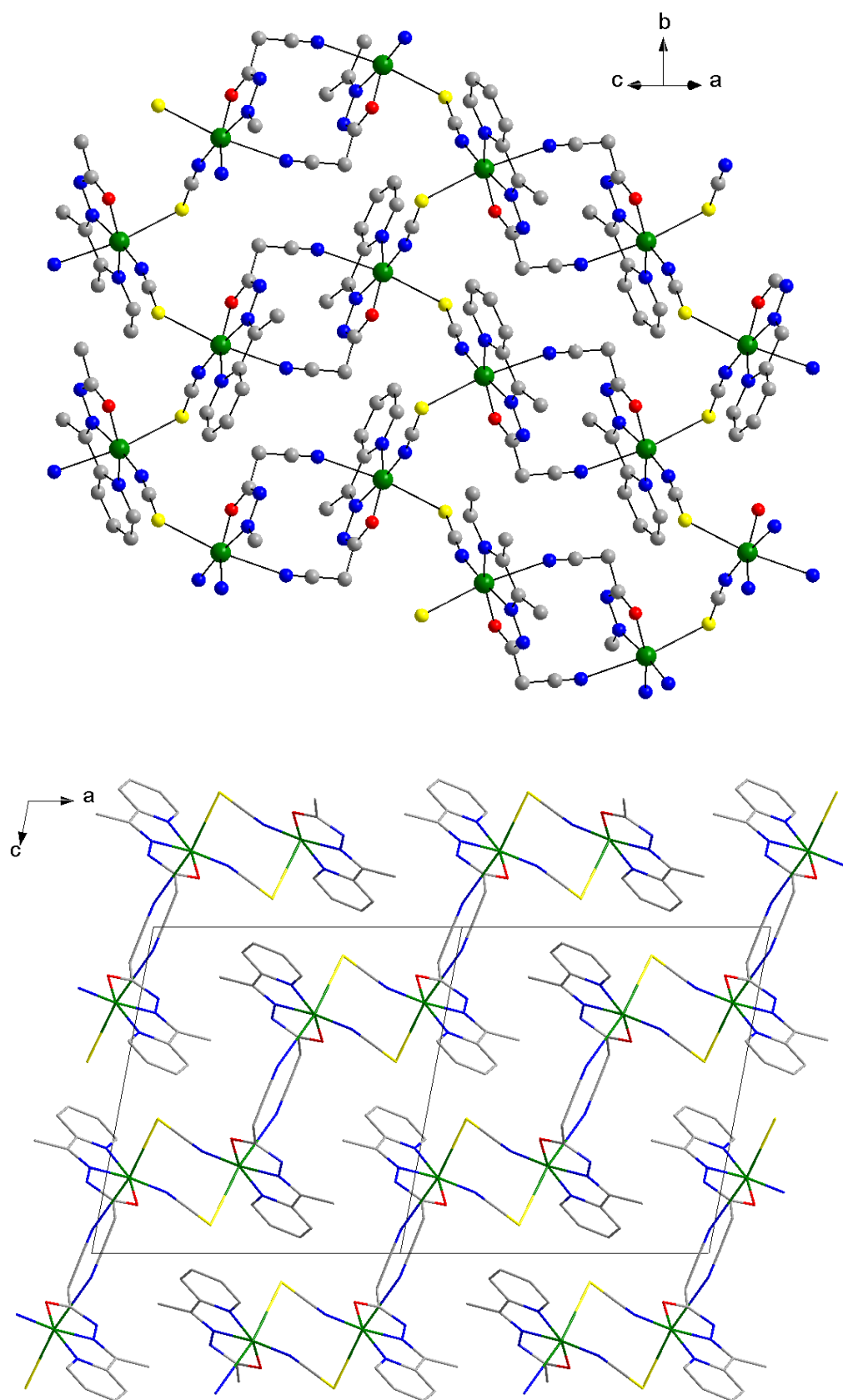


Abb. 5.3.23: oben: μ -1-3-SCN-Verbrückung und μ -HL^{6a}-verknüpfte Cu(II)-Ionen unter Ausbildung einer 2-D-Schichtstruktur. Unten: Elementarzelle von (**37**) entlang [010].

Tab. 5.3.9: Ausgewählte Bindungslängen von (4), (7) und (37).

(4)				(7)			
Cu – N1	2,019(5)	Cu – N2	2,030(6)	Cu – N1	2,007(3)	Cu – N2	1,990(2)
Cu – Br1	2,267(3)	Cu – Br1	2,424(1)	Cu – N4	1,936(3)	Cu – N5	1,932(2)
Cu – N3*	2,765(9)	Cu – Br1*	3,228(2)	Cu – N3*	2,733(3)	Cu – S*	3,026(3)
Cu1 – Cu1*	4,331(4)	Cu1 – Cu1**	5,164(4)	Cu1 – Cu1*	4,332(5)	Cu1 – Cu1**	5.854(5)
(37)							
Cu – N1	2,031(2)	Cu – N2	1,920(2)				
Cu – O1	1,978(2)	Cu – N5	1,913(2)				
Cu – N4*	2,765(9)	Cu – Br1*	3,228(2)				
Cu1 – Cu1*	4,331(4)	Cu1 – Cu1**	5,164(4)				

KAPITEL VI

ZUSAMMENFASSUNG

UND

AUSBLICK

1 Zusammenfassung

Die Reaktionen von Hydrazonderivate mit Kupfer(II)-Salzen wurden untersucht. Mit Hilfe diverser Kristallisationsmethoden und dem Einstellen des pH-Wertes konnten für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten und deren räumlicher Aufbau untersucht werden. Die Hydrazonderivate wurden durch die Kondensation von Hydrazinderivaten mit Keton- und Aldehyd-Verbindungen auf Pyridin- und Phenolbasis dargestellt (Abbildung 6.1.1).

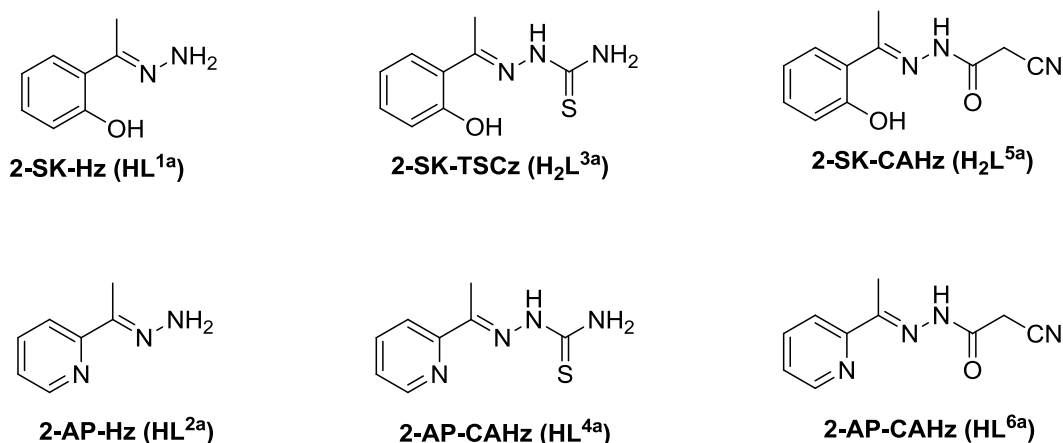


Abb. 6.1.1: Schematische Darstellung der Liganden **HL^{1a}** bis **HL^{6a}**.

In Tabelle 6.1.1 sind die erhaltenen Komplexe und deren Kristallisationsmethoden eingetragen. Die Liganden unterscheiden sich in ihrer Reaktivität. Während die Phenolderivate in einem pH-Bereich von 5-8 reagieren, sind die Pyridinderivate in der Lage auch bei sehr kleinen pH-Werten koordinative Bindungen mit Cu(II)-Ionen einzugehen. Für die zweizähligen Liganden **HL^{1a}** und **HL^{2a}** konnten eine hohe Säure- und Basenstabilität beobachtet werden, die mit der Cu(II)-Ionen-Konzentration zunimmt. Der Thiosemicarbazonligand **HL^{4a}** und der Cyanoacetohydrazonligand **HL^{6a}** lieferten von der untersuchten Ligandenklasse die stabilsten Koordinationsverbindungen und reagieren zudem noch bei sehr niedrigen pH-Werten (pH < 1) mit Cu(II)-Salzen.

Tab. 6.1.1: Erhaltene Komplexe der Hydrazonderivate HL^{2a} , H_2L^{3a} , HL^{4a} , H_2L^{5a} , H_2L^{5b} und HL^{6a} sowie die Wahl der Kristallisationsmethode, verwendete Lösemittel und Farbe der Kristalle.

Verbindung	Kristallisationsmethode	Lösemittel	Farbe
$[\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Cl}_4]$ (1)	Zersetzungsreaktion im stark sauren Milieu	Acetonitril/ konz. HCl	grün
$[\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Br}_4]$ (2)	Zersetzungsreaktion im stark sauren Milieu	Acetonitril/ konz. HBr	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{Cl}_2]$ (3)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Methanol	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{Br}_2]$ (4)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Methanol	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$ (5)	Isothermes Verdampfen Ohne Rühren	Wasser/ Methanol	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{ox}]$ (6)	Überschichtung Anionen-Austausch	Wasser/ Methanol	blau
$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{SCN})_2]$ (7)	Überschichtung Anionen-Austausch	Wasser/ Methanol	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{3a})(\text{HCOO})]$ (8)	Überschichtung Anionen-Austausch	Wasser/ Methanol	braun
$[\text{Cu}_2(\text{L}^{3a})_2]$ (9)	Überschichtung Anionen-Austausch	Wasser/ Methanol	braun
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Cl}_2]$ (12)	Umkristallisation	Methanol/ HCl	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Br}_2]$ (13)	Überschichtungsmethode	Methanol Ameisensäure	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})$ (14)	Überschichtungsmethode	Wasser/ Ameisensäure	grün
$[\text{Cu}_3(\text{L}^{4a})_3(\text{HPO}_4)](\text{BF}_4)$ 4 (H_2O) (15)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	grün
$[\{\text{Cu}(\text{L}^{4a})\}_2(\text{ox})]$ (16)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	grün
$[\text{Cu}(\text{L}^{4a})(\text{N}_3)]$ (17)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]$ 2 H_2O (18)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Ethanol	blau
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{cof})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)$ (19)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Ethanol	grün
$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(3,5\text{-dmpz})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$ (20)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Ethanol	blau-grün

Fortsetzung Tab. 6.1.1: Erhaltene Komplexe der Hydrazonderivate HL^{2a} , H_2L^{3a} , HL^{4a} , H_2L^{5a} , H_2L^{5b} und HL^{6a} sowie die Wahl der Kristallisationsmethode, verwendete Lösemittel und Farbe der Kristalle.

Verbindung	Kristallisationsmethode	Lösemittel	Farbe
$[Cu(L^{5a})(py)]$ (21)	Isothermes Verdampfen Ohne Rühren	Methanol/ Pyridin	violett
$[Cu(2-SK-MeOx-Hz)(py)]$ (22)	Isothermes Verdampfen Ohne Rühren	Methanol/ Pyridin	grün
$[Cu(L^{5b})(py)]$ (23)	Isothermes Verdampfen Ohne Rühren	Methanol/ Pyridin	violet
$Cu_3(H_2O)_2(DMSO)_2(2-SA-Ox-Hz)_2]$ (24a)	Umkristallisation	DMSO	grün
$[Cu(L^{5a})(DMSO)]$ (25a)	Umkristallisation	DMSO	grün
$[Cu(H_2O)_2(2-AP-AcHz)(Cl)](Cl)$ (26)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Acetonitril/ HCl	grün
$[Cu_3(tzpy)_2(H_2O)_2Cl_6]$ (27)	Isothermes Verdampfen Mit Rühren	Acetonitril $HClO_4$	grün
$[Cu(HL^{6a})Cl_2]$ (28)	Überschichtung	Ethanol	grün
$[Cu(HL^{6a})Br_2]$ (30)	Umkristallisation Abkühlen einer gesättigten Lösung	Ethanol/ Chloroform	gelb
$[Cu(L^{6a})Br_2]$ (31)	Oxidation der Cu(I)-Vorstufe	Acetonitril/ Et_2O	grün
$[Cu(L^{6a})_2]$ (33)	Oxidation der Cu(I)-Vorstufe	Acetonitril	grün
$[Cu(L^{6a})(Ac)]$ (36)	Isothermes Verdampfen Ohne Rühren	Wasser/ Methanol/Essigsäure	grün
$[Cu(L^{6a})(SCN)]$ (37)	Oxidation der Cu(I)-Vorstufe	Acetonitril/ Dichlormethan	grün
$[Cu(L^{4a})(N_3)]$ (38)	Diffusionsmethode Anionen-Austausch	Wasser/ Ethanol	grün

Die Koordination der Phenolderivate H_2L^{3a} und H_2L^{5a} erfolgt überwiegend im neutralen oder alkalischen Milieu, da für die Koordination an die Zentralteilchen zunächst eine Deprotonierung des Phenolsauerstoffs stattfinden muss. Im sauren Milieu konnten daher keine Koordinationsverbindungen isoliert werden.

In den Komplexen koordinieren die dreizähligen Liganden alle in der neutralen oder deprotonierten Enol- bzw. Thiolform. Dies belegen die Kristallstrukturanalysen und der Vergleich der IR-Spektren des unkoordinierten Liganden mit den Spektren der Koordinationsverbindungen als KBr-Pressling.

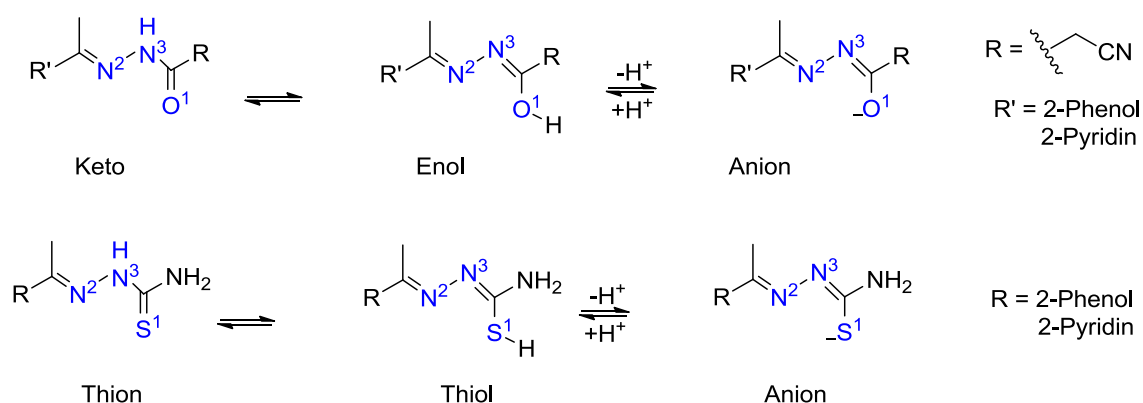


Abb. 6.1.2: Tautomerie der Thiosemicarbazon- und Cyanoacetohydrazonderivate.

a) Keto-Enol-Tautomerie; b) Thion-Thiol-Tautomerie.

Die Koordinationsverbindungen sind meist schwerlöslich und lassen sich nach der Reaktion nur noch in Lösemittel wie DMF, DMSO in wenigen Fällen in MeOH und MeCN lösen.

Die Kristallstrukturanalysen der erhaltenen Einkristalle zeigen, dass die Cu(II) -Ionen bevorzugt die Koordinationszahl 5 aufweisen. Dies resultiert in der Ausbildung von quadratischen Pyramiden, deren Winkel aufgrund der Geometrie der Liganden und der Natur der Co-Liganden vom idealen Wert abweichen. Die Kristallstrukturanalyse zeigt ferner, dass die Reaktion der Liganden zum Aufbau von mononuklearen, dinuklearen und polynuklearen Verbindungen führt, die zu 1-, 2- und 3-dimensionalen Netzwerken, meist über direkte verbrückende Anionen wie Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} oder SCN^- und starke Wasserstoffbrückenbindungen und π - π -Wechselwirkungen, verknüpft sind.

Ferner weist der Cyanoaceto-hydrazonligand **HL**^{6a} im sauren Milieu säureabhängige Zersetzungsreaktionen auf. So konnten für die anorganischen Säuren HCl und HBr die Zersetzung zum Pyridinketazin C₁₄H₁₄N₄ beobachtet werden, welches mit den entsprechenden Cu(II)-Halogeniden zu polynuklearen Komplexen der Zusammensetzung [Cu₂(pmk)X₄] X = Cl⁻, Br⁻. Die Reaktion von **HL**^{6a} in HClO₄-saurer Lösung liefert hingegen das Triazol-Zyklisierungsaddukt (**27**). Der Mechanismus dieser Reaktion wurde im Zuge dieser Arbeit nicht untersucht.

Überraschend war die Cu(II)- und Sauerstoff induzierte Oxidation der Cyanoaceto-hydrazonliganden **H₂L**^{5a}, **H₂L**^{5b} und **HL**^{6a}.

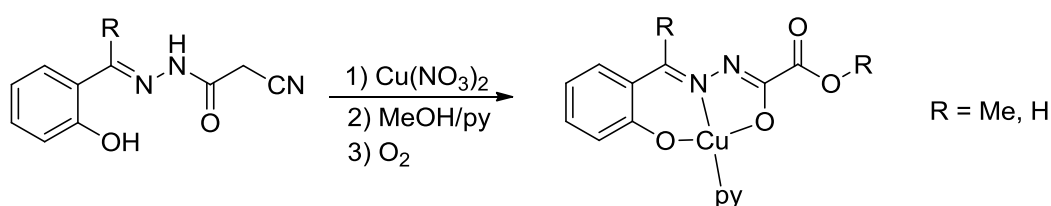


Abb. 6.1.3: Cu(II) und Sauerstoff induzierte Oxidation des α -Kohlenstoffatoms von **H₂L**^{5a} und **H₂L**^{5b}.

Experimentelle Untersuchungen zeigten, dass die Reaktion nur in pyridinhaltiger methanolischer Lösung stattfindet.

Für den NNO-Liganden **HL**^{6a} konnte unter denselben Bedingungen wie sie in Abbildung 6.1.3 gezeigt wird, die Oxalat-Verbindung [Cu(py)₂ox] erhalten werden, welches Ausschluss darüber gibt. Wie genau der Mechanismus verläuft ist noch unklar und Gegenstand weiterer Untersuchungen.

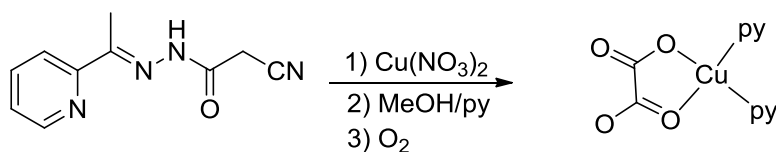


Abb. 6.1.4: Cu(II) und Sauerstoff induzierte Oxidation des α -Kohlenstoffatoms von **HL**^{6a}.

2 Ausblick

Im Zuge der Arbeit konnten eine Fülle an Koordinationsverbindungen erhalten werden. Für die Einteilung der Cu(II)-Koordinationsverbindungen in die Klasse der Kupferproteine sind weitere spektroskopische Untersuchungen notwendig. Mit Hilfe von UV-Vis- und ESR-Messungen und dem Vergleich der erhaltenen Daten können die Verbindungen charakterisiert werden. Auch die analogen Cu(I)-Verbindungen sowie gemischtvalente Cu(I)- und Cu(II)-Verbindungen wären von großem Interesse zum Beispiel für die Aufklärung der Mechanismen, die zur Oxidation der Cyanoacetohydrazonliganden führt.

Die Klasse der Hydrazone und deren Übergangsmetallkomplexe haben sich in den letzten Jahrzehnten gerade im Gebiet der Pharmazie als effiziente therapeutische Mittel etabliert. Ihre Anwendung ist aufgrund der hohen Zytotoxizität eingeschränkt. Für die dargestellten Kupfer(II)-Komplexe könnten zytotoxische Messungen einen Ausschluss über die Aktivität und Effizienz der neuen Hydrazonderivate geben.

KAPITEL VII

EXPERIMENTELLER

TEIL

1 Verwendete Chemikalien und Computerprogramme

Alle Chemikalien wurden bei handelsüblichen Chemikalienversandhändlern (Sigma Aldrich, Alfa Aesar, Acros Organics) bestellt und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden von der Chemikalienausgabe des Chemischen Instituts der Universität zu Köln bezogen. Sie wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

Tab. 7.1.1: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Cas	Firma
Hydrazin hydrat, 100% (Hydrazin, 64%)	10217-52-4	Acros Organics
Cyanoacetohydrazid	140-87-4	Alfa Aesar
Thiosemicarbazon	79-19-6	Acros Organics
2-Acetylpyridin	1122-62-9	Sigma Aldrich
2'-Hydroxyacetophenon	118-93-4	Acros Organics
Salicylaldehyd	90-02-8	Acros Organics
Methylformiat	107-31-3	Merck
Ethylformiat	109-94-4	ABCR
2-Acetylpyrrol	1072-83-9	Sigma Aldrich
2-Furylmethylketon	1192-62-7	Sigma Aldrich
Kupfer(II)-bromid	7789-45-9	ABCR
Kupfer(II)-perchlorat	10294-46-9	Sigma Aldrich
Kupfer(II)-tetrafluoroborat	38465-60-0	ABCR

Tab. 7.1.2: Verwendete Computerprogramme.

Programm	Verwendung
WinGX	Strukturlösung ^[1]
SHELX-97 und 2013	Strukturlösung, Strukturverfeinerung ^[2]
SIR92	Strukturlösung ^[3]
PLATON	Bearbeitung kristallographischer Daten ^[4]
Diamond 3.2i	Graphische Darstellung von Kristallstrukturen ^[5]
STOE WinXPow	Auswertung von Pulverdiffraktogrammen
OriginPro 8	Analyse und graphische Darstellung von Messdaten

2 Analytische Methoden

- Elementaranalyse:

Die Elementaranalysen (C, H, N) wurden mit einem HEKAtech Euro EA Analyzer 3000 durchgeführt.

- IR-Spektroskopie:

Die FT-IR-Spektren wurden auf einem Bruker IFS v/s Spektrometer in einem Wellenzahlbereich von 400-4000 cm^{-1} aufgenommen. Die Proben wurden als KBr-Presslinge vermessen.

- NMR:

NMR-Spektren wurden auf einem Bruker Avance II 300 MHz aufgenommen. Als Lösemittel wurde deuteriertes DMSO mit TMS als Referenzsubstanz verwendet.

- Kristallstrukturanalyse:

Die Aufnahme der Messdaten für die Kristallstrukturanalyse erfolgte sowohl auf einem einkreisigen als auch auf einem zweikreisigen Imaging Plate Diffraction System (IPDS) der Firma Stoe & Cie gemessen. Als Belichtungsquelle wurde MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) verwendet. Die Lösung der Strukturen erfolgte über direkte Methoden und die Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate F^2 .

- Pulverdiffraktometrie:

Die Messungen der Pulverdiffraktogramme erfolgten auf einem Huber G70 Pulverdiffraktometer. Als Strahlung wurden MoK_α -Strahlung ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$) und CuK_α -Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)

3 Darstellung der Liganden

3.1 2-(Ethanhydrazonoyl)phenol, 2-SK-Hz (HL^{1a})

In einem 100 ml Rundkolben wurden 15 ml Hydrazin-Hydrat (64 % in H₂O) unter Rühren tropfenweise mit 9 ml 2-Salicylketon (70 mmol, 9,5 g) in 10 ml EtOH versetzt. Die Lösung wurde 14 Std bei RT gerührt und anschließend 1 h zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Reaktionslösung mit 20 ml H₂O versetzt und der ausfallende gelblich-weiße Niederschlag über einen Büchnertrichter filtriert. Der Niederschlag wurde nacheinander mit kaltem EtOH/H₂O (1:3) und Et₂O gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 9,99 g (66,5 mmol, 95 %)

Elementaranalyse (C₈H₁₀N₂O, MW: 150,18 g mol⁻¹)

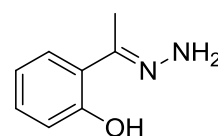
ber.: C: 63,98; H: 6,71; N: 18,65

gef.: C: 64,04; H: 6,65; N: 18,61

¹H: δ [ppm] = 13,37 (1H, OH), 7,40-7,43 (d, 1H, CH), 7,09-7,15 (t, 1H, CH),
6,77-6,83 (t, 2H, CH), 6,59 (s, 2H, NH₂), 2,14 (s, 3H, CH₃).

¹³C-{¹H}: δ [ppm] = 158,5 (C_q), 149,2 (C_q), 129,2 (C_{ar}), 126,9 (C_{ar}), 120,9 (C_q),
118,6 (C_{ar}), 116,9 (C_{ar}), 11,5 (CH₃).

Masse (EI 20 eV): [m/z] = 150, 133, 119, 105, 91, 80, 65, 32, 18.



3.2 2-(Ethanhydrazonoyl)pyridin, 2-AP-Hz (HL^{2a})

In einem 100 ml Rundkolben wurden 15 ml Hydrazin-Hydrat (64 % in H₂O) unter Rühren tropfenweise mit 8 ml 2-Acetylpyridin (69,8 mmol, 8,64 g) in 10 ml MeOH versetzt. Die Lösung wurde 4 Std bei RT gerührt. Anschließend wurde die Lösung soweit eingeeengt bis ein weißer Niederschlag ausfiel. Der Niederschlag wurde über einen Büchnertrichter filtriert, mit kaltem MeOH und Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,47 g (62,7 mmol, 90 %)

Elementaranalyse (C₇H₉N₃, MW: 135,17 g mol⁻¹)

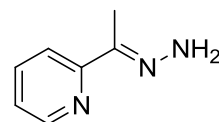
ber.: C: 62,20; H: 6,71; N: 31,09

gef.: C: 62,52; H: 6,60; N: 31,90

¹H: δ [ppm] = 8,46-8,48 (d, 1H, CH), 7,87-7,89 (d, 1H, CH), 7,64-7,69 (t, 1H, CH),
7,16-7,20 (t, 1H, CH), 6,72 (s, 2H, NH₂), 2,13 (s, 3H, CH₃).

¹³C-{¹H}: δ [ppm] = 157,25 (C_q), 148,53 (C_{ar}), 143,06 (C_q), 136,27 (C_{ar}), 122,18 (C_{ar}),
118,97 (C_{ar}), 9,96 (CH₃).

Masse (EI 20 eV): [m/z] = 135, 120, 105, 94, 78, 67, 57, 18.



Allgemeine Synthesevorschrift für die Liganden H_2L^{3a} bis HL^{6a} :

In einem Rundkolben wurden 100 mmol des Hydrazon-Derivats in 100 ml EtOH vorgelegt und mit 5 ml Eisessig versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 102 mmol des Keton- bzw. Aldehydderivats in 50 ml EtOH langsam dazu getropft. Nach dem Beenden der Zugabe wurde die Reaktionsmischung 2 Std zum Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurde der ausgefallene Niederschlag über einen Büchnertrichter filtriert mit Wasser, EtOH und Et₂O gewaschen und im Vakuum getrocknet.

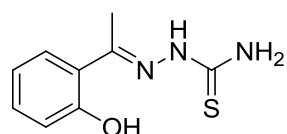
3.3 2-(Ethanthiosemicarbazonyl)phenol, 2-SK-TSCz (H_2L^{3a})

Ausbeute: 14,86 g (71 mmol, 71 %)

Elementaranalyse (C₉H₁₁N₃S, MW: 209,27)

ber.: C: 51,65; H: 5,30; N: 20,08; S: 15,32

gef.: C: 51,43; H: 4,90; N: 20,35; S: 15,02



¹H: δ [ppm] = 12,67 (s, 1H, OH), 10,61 (s, 1H, NH), 8,12 (m, 2H, NH₂), 7,54-7,52 (d, 1H, CH), 7,27-7,22 (t, 1H, CH), 6,89-6,83 (m, 2H, CH), 2,32 (s, 3H, CH₃).

¹³C-{¹H}: δ [ppm] = 179,56 (C_q), 155,15 (C_q), 148,87 (C_{ar}), 148,71 (C_q), 136,81 (C_{ar}), 124,39 (C_{ar}), 121,33 (C_{ar}), 12,57 (CH₃).

Masse (EI 20 eV): [m/z] = 209, 194, 176, 167, 149, 133, 120, 91, 75, 65, 42, 32, 18.

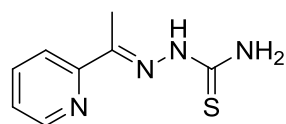
3.4 2-(Ethanthiosemicarbazonyl)pyridin, 2-AP-TSCz (HL^{4a})

Ausbeute: 19,07 g (92 mmol, 92 %)

Elementaranalyse (C₈H₁₀N₄S, MW: 207,25)

ber.: C: 49,46; H: 5,19; N: 28,84; S:

gef.: C: 49,13; H: 4,93; N: 28,90



¹H: δ [ppm] = 10,31 (s, 1H, NH), 8,56-8,55 (d, 1H, CH), 8,42-8,40 (m, 2H, NH₂), 8,13 (s, 1H, NH), 7,79-7,75 (t, 1H, CH), 7,38-7,35 (t, 1H, CH), 2,38 (s, 3H, CH₃).

¹³C-{¹H}: δ [ppm] = 179,56 (C_q), 155,15 (C_q), 148,87 (C_{ar}), 148,71 (C_q), 136,81 (C_{ar}), 124,39 (C_{ar}), 121,33 (C_{ar}), 12,57 (CH₃).

Masse (EI 20 eV): [m/z] = 194, 179, 161, 152, 134, 120, 116, 106, 91, 78, 57, 18.

3.5 2-(Ethancyanoacetohydrazonoyl)pyridin, 2-AP-CAHz (HL^{6a})

Ausbeute: 18 g (89 mmol, 89 %)

Elementaranalyse (C₁₀H₁₀N₄O MW: 202,21)

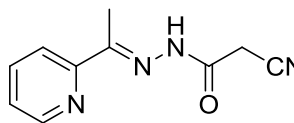
ber.: C: 59,40; H: 4,98; N: 27,71

gef.: C: 59,63; H: 5,23; N: 29,24

¹H: δ [ppm] = 11,24 (s, 1H, NH), 8,62 (s, 1H, CH), 8,13 (d, 1H, CH), 7,89 (t, 1H, CH), 7,47-7,43 (t, 1H, CH), 4,32 (s, 2H, CH₂), 2,35 (s, 3H, CH₃).

¹³C-{¹H}: δ [ppm] = 166,49 (C_q), 154,95 (C_q), 149,79 (C_q), 148,67 (C_{ar}), 137,64 (C_{ar}), 124,74 (C_{ar}), 121,06 (C_{ar}), 116,62 (C_q), 25,41 (CH₂), 12,72 (CH₃).

Masse (EI 20 eV): [m/z] = 202, 162, 134, 106, 78, 18.



3.6 2-cyano-N-(1-(2-hydroxyphenyl)ethylidene)acetohydrazide (2-SK-CAHz, H₂L^{5a})

Ausbeute: 19,5 g (90 mmol, 90 %)

Elementaranalyse (C₁₁H₁₁N₃O₂ MW: 217,22)

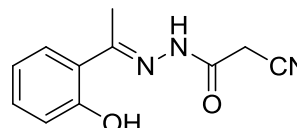
ber.: C: 60,82; H: 5,10; N: 19,34

gef.: C: 61,02; H: 5,36; N: 19,47

¹H: δ [ppm] = 12,91 (s, 1H, OH), 11,27 (s, 1H, NH), 7,62-7,59 (d, 1H, CH), 7,33-7,28 (t, 1H, CH), 6,92-6,88 (m, 2H, CH), 3,96 (m, 2H, CH₂), 2,38 (s, 3H, CH₃).

¹³C-{¹H}: δ [ppm] = 159,74 (C_q), 158,46 (C_q), 156,65 (C_q), 131,38 (C_{ar}), 128,59 (C_q), 119,08 (C_{ar}), 118,59 (C_{ar}), 117,27 (C_{ar}), 115,63 (C_{ar}), 24,52 (CH₂), 12,57 (CH₃).

Masse (EI 20 eV): [m/z] = 217, 200, 177, 149, 133, 119, 104, 91, 83, 18



3.7 2-cyano-N-(2-hydroxybenzylidene)acetohydrazide (2-SK-CAHz, H₂L^{5b})

Ausbeute: 16,9 g (83 mmol, 83 %)

Elementaranalyse (C₁₀H₉N₃O₂ MW: 203,20)

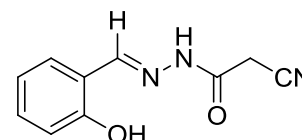
ber.: C: 59,11; H: 4,46; N: 20,68

gef.: C: 59,10; H: 4,20; N: 20,45

¹H: δ [ppm] = 11,89 (s, 1H, OH), 10,84 (s, 1H, NH), 8,40 (s, 1H, CH), 7,72-7,56 (d, 1H, CH), 7,32-7,21 (m, 1H, CH), 6,93-6,82 (m, 2H, CH), 4,19 (s, 2H, CH₂).

¹³C-{¹H}: δ [ppm] = 164,93 (C_q), 156,92 (C_q), 142,18 (C_{ar}), 131,88 (C_{ar}), 126,76 (C_{ar}), 120,39 (C_q), 119,82 (C_{ar}), 116,60 (C_{ar}), 116,53 (C_q), 24,80 (CH₂).

Masse (EI 20 eV): [m/z] = 217, 200, 177, 149, 133, 119, 104, 91, 83, 18



4 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-AP-Hz

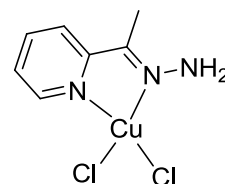
4.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-Hz})\text{Cl}_2]$

In einem Becherglas wurde HL^{2a} (270 mg, 2 mmol) in 15 ml MeOH gelöst. $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (340 mg, 2 mmol) wurde in 15 ml MeOH gelöst und vorsichtig zu der Liganden-Lösung ohne Rühren gegeben. Am nächsten Tag war ein grüner Niederschlag entstanden, der abfiltriert wurde. Die Mutterlauge wurde zum isothermen Verdampfen bei Raumtemperatur belassen. Nach wenigen Tagen waren grüne Kristalle gewachsen. Diese wurden abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und mit dem grünen Feststoff im Vakuum getrocknet.

Elementaranalyse ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{CuCl}_2$; MW: 269,62 g mol^{-1})

ber.: C: 31,18; H: 3,36; N: 15,59

gef.: C: 30,88; H: 3,79; N: 15,05



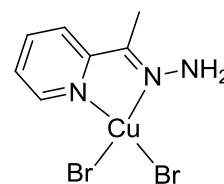
4.2 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-Hz})\text{Br}_2]$

Analog zu 4.5.1. Statt CuCl_2 wurde CuBr_2 (446 mg, 2 mmol) eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_7\text{H}_9\text{Br}_2\text{CuN}_3$, MW: 358,52 g mol^{-1})

ber.: C: 23,45; H: 2,53; N: 11,72

gef.: C: 23,32; H: 2,89; N: 12,06



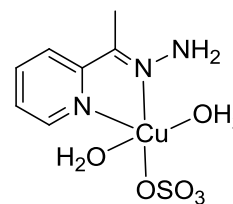
4.3 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-Hz})(\text{SO}_4)]_n$

Analog zu 4.5.1. Statt CuCl_2 wurde CuSO_4 (500 mg, 2 mmol) in 30 ml H_2O eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_7\text{H}_{13}\text{CuN}_3\text{O}_6\text{S}$, MW: 330,81 g mol^{-1})

ber.: C: 25,42; H: 3,04; N: 12,70; S: 9,69

gef.: C: 25,32; H: 2,89; N: 12,06; S: 9,00



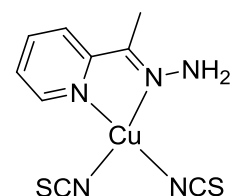
4.4 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-Hz})(\text{SCN})_2]$

In einem 100 ml Rollrandgläschen wurde $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ (305 mg, 4 mmol) in 5 ml Wasser gelöst. $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (690 mg, 2 mmol) und der Ligand (270 mg, 2 mmol) wurden in 30 ml Methanol gelöst. Die Ammoniumthiocyanatlösung wurde vorsichtig mit der Cu-Liganden-Lösung überschichtet. Nach mehreren Tagen war ein grüner kristalliner Feststoff entstanden. Dieser wurde abfiltriert, mit MeOH und Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Mutterlauge wurde bei RT stehen gelassen. Nach zwei Wochen konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse isoliert werden.

Elementaranalyse $\text{C}_9\text{H}_9\text{CuN}_5\text{S}_2$; MW: $314,88 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C: 34,33; H: 2,88; N: 22,24; S: 20,37

gef.: C: 33,60; H: 2,97; N: 22,31; S: 21,47



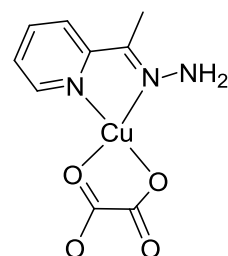
4.5 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-Hz})(\text{ox})]$

Analog zu 4.5.4. Statt $(\text{NH}_4)\text{SCN}$ wurde $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (350 mg, 4,3 mmol) eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{Cu}$; MW: $286,73 \text{ g mol}^{-1}$)

ber.: C: 37,70; H: 3,16; N: 14,65

gef.: C: 36,91; H: 3,33; N: 14,16



5 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-SK-TSCz

5.1 Synthese von $[\text{Cu}(2\text{-SK-TSCz})(\text{HCOO})]$ und $[\text{Cu}_2(2\text{-SK-TSCz})_2]$.

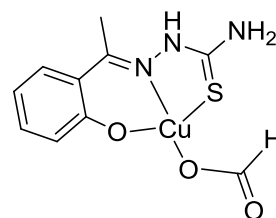
In einem 50 ml Rollrandgläschen wurde NH_4Ac (270 mg, 2 mmol) in 5 ml H_2O gelöst und mit 15 ml Methylformiat überschichtet. H_2L^{3a} (270 mg, 2 mmol) wurde zusammen mit $\text{Cu}(\text{BF}_4) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (340 mg, 2 mmol) in 15 ml MeOH gelöst und vorsichtig auf die Methylformiatschicht aufgetragen. Nach mehreren Tagen waren neben einem braunen Niederschlag braune und schwarze Kristalle an der Gefäßwand zu sehen. Die Kristalle wurden per Hand unter dem Mikroskop selektiert und vorsichtig mit einer Pasteurpipette aufgesaugt. Die Mutterlauge wurde zum isothermen Verdampfen bei Raumtemperatur belassen. Nach wenigen Tagen waren weitere schwarze Kristalle gewachsen.

Elementaranalyse:

Schwarze Kristalle ($\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CuN}_3\text{O}_3\text{S}$); MW: 315,82 g mol^{-1})

ber.: C: 37,91; H: 3,50; N: 13,26

gef.: C: 37,58; H: 3,33; N: 13,27

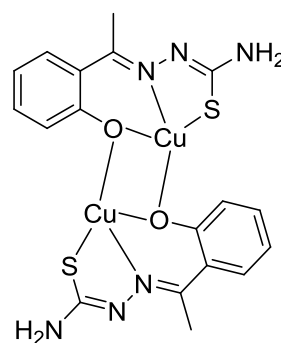


Elementaranalyse

Braune Kristalle ($\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{CuBr}_2$ MW: 358,52 g mol^{-1})

ber.: C: 23,45; H: 2,53; N: 11,72

gef.: C: 23,32; H: 2,89; N: 12,06



6 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-AP-TSCz

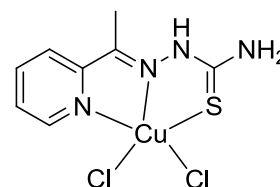
6.1 Synthese von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})\text{Cl}_2]$

In einem Rundkolben wurde CuCl_2 (1 mmol, 170 mg) in 1 ml HCl (38 %) gelöst und mit 25 ml MeOH verdünnt. Der Ligand (1 mmol, 194 mg) wurde in 5 ml HCl (38 %) gelöst und mit 25 ml MeOH versetzt. Die Liganden-Lösung wurde anschließend zur CuCl_2 -Lösung getropft. Nach Ende der Zugabe fiel ein kristalliner grüner Niederschlag aus. Die Reaktionsmischung wurde zwei Stunden zum Rückfluss erhitzt und heiß filtriert. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten aus der Mutterlauge nach langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{S}$ MW: 328,71)

ber.: C: 29,23; H: 3,07; N: 17,04; S: 9,75

gef.: C: 29,17; H: 2,95; N: 17,11; S: 9,34



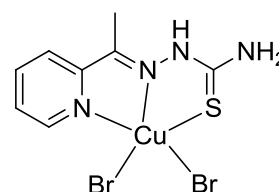
6.2 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})\text{Br}_2]$

In einem länglichen 50 ml Schnappdeckelgläschen wurde der Ligand (1 mmol, 194 mg) in 2 ml Ameisensäure gelöst. CuBr_2 (1 mmol, 223 mg) wurde in 20 ml EtOH gelöst. Die Liganden-Lösung wurde vorsichtig mit der CuBr_2 -Lösung überschichtet. Nach etwa zwei Wochen war eine homogene grüne Lösung entstanden, aus der grüne Kristalle isoliert werden konnten.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{S}$ MW: 417,61)

ber.: C: 23,01; H: 2,41; N: 13,42; S: 7,68

gef.: C: 22,99; H: 2,39; N: 13,39; S: 7,96



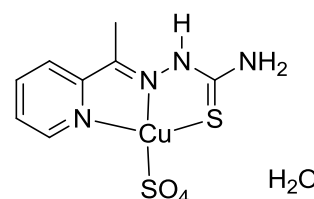
6.3 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})$

Die Darstellung erfolgte analog zu 6.2. Statt CuBr_2 wurde CuSO_4 (1 mmol, 241 mg) in 20 ml Wasser eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{CuN}_4\text{O}_5\text{S}_2$ MW: 371,88)

ber.: C: 25,53; H: 3,25; N: 15,07; S: 17,24

gef.: C: 25,78; H: 3,27; N: 14,79; S: 17,33



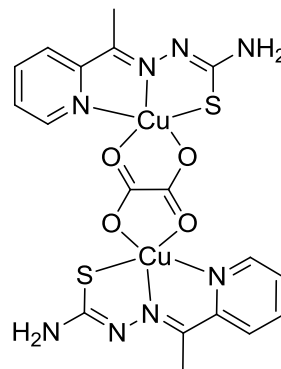
6.4 Darstellung von $[\{\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})\}_2(\text{ox})]$

Der Ligand (2 mmol, 390 mg) wurde mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ (2 mmol, 690 mg) in 20 ml EtOH gelöst und auf der einen Seite eines H-Rohrs vorgelegt. $(\text{NH}_4)_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (2 mmol, 320 mg) wurde in 10 ml Wasser gelöst und auf der anderen Seite des H-Rohrs eingebracht. Die beiden Lösungen wurden vorsichtig mit einer Methylformiatbrücke verbunden. Nach mehreren Wochen war eine homogene grüne Lösung entstanden, aus der Kristalle abfiltriert und mit EtOH und Ether gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet wurden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_8\text{O}_4\text{S}_2$ MW: 601,96)

ber.: C: 35,94; H: 3,02; N: 18,63; S: 10,66

gef.: C: 35,27; H: 3,11; N: 18,39; S: 10,83



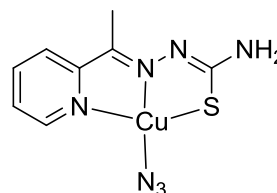
6.5 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})(\text{N}_3)]_2$

Analog zu 6.4. Statt Ammoniumoxalat wurde NaN_3 (4 mmol, 260 mg) eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Cu}_2\text{N}_{14}\text{S}_2$ MW: 595,99)

ber.: C: 32,16; H: 3,04; N: 32,81; S: 10,73

gef.: C: 31,92; H: 3,20; N: 32,92; S: 10,19



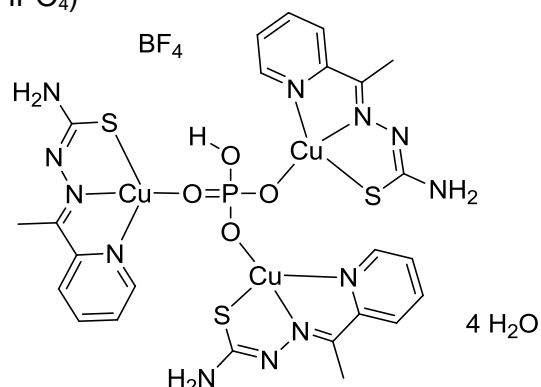
6.6 Darstellung von $[\{\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})\}_3(\text{HPO}_4)](\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})_4$

Analog zu 6.4. Statt Ammoniumoxalat wurde $(\text{NH}_4)\text{Na}(\text{HPO}_4)$ (2 mmol, 410 mg) eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_{24}\text{H}_{36}\text{BCu}_3\text{F}_4\text{N}_{12}\text{O}_8\text{PS}_3$,
MW: 1025,23)

ber.: C: 28,12; H: 3,54; N: 16,39; S: 9,38

gef.: C: 28,14; H: 2,99; N: 16,49; S: 9,47



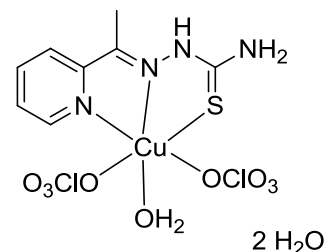
6.7 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})(\text{H}_2\text{O})(\text{ClO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_2$

In einem Becherglas wurde der Ligand (1 mmol, 194 mg) in 80 ml EtOH gelöst. Zu der gerührten Lösung wurde festes $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die grüne Lösung wurde filtriert und zum isothermen Verdampfen bei RT aufbewahrt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nach etwa 4 Wochen erhalten werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_{11}\text{S}$ MW: 510,75)

ber.: C: 18,81; H: 3,16; N: 10,97; S: 6,28

gef.: C: 18,81; H: 2,97; N: 10,87; S: 5,93

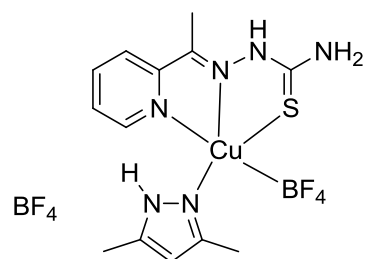
**6.8 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})(\text{3,5-dmp})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$**

In einem Becherglas wurde der Ligand (1 mmol, 194 mg) in 80 ml EtOH gelöst. Zu der gerührten Lösung wurde festes $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ (4 mmol, 1381 mg) und 3,5-Dimethylpyrazol (1 mmol, 96 mg) gegeben und die Reaktionsmischung über Nacht gerührt. Die grüne Lösung wurde filtriert und zum isothermen Verdampfen bei RT aufbewahrt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle konnten nach etwa 6 Wochen isoliert werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}_{11}\text{S}$ MW: 527,54)

ber.: C: 29,60; H: 3,44; N: 15,93; S: 6,08

gef.: C: 28,26; H: 3,36; N: 15,43; S: 5,81



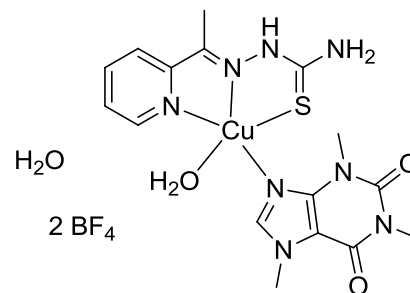
6.9 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})(\text{cof})(\text{H}_2\text{O})(\text{BF}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]$

Analog zu 4.6.8. Statt 3,5-Dimethylpyrazol wurde Koffein (1 mmol, 194 mg) eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{B}_2\text{CuF}_8\text{N}_8\text{O}_4\text{S}$ MW: 661,63)

ber.: C: 29,04; H: 3,66; N: 16,94; S: 4,85

gef.: C: 28,86; H: 3,70; N: 16,43; S: 5,19



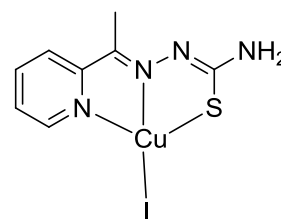
6.10 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-TSCz})\text{I}]$

In einem 100 ml Rundkolben wurde HL^{4a} (2 mmol, 414 mg) in 70 ml einer MeCN/DCM-Lösung (2:1) gelöst und mit CuI (2 mmol, 380 mg) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 h zum Rückfluss erhitzt. Die heiße Reaktionslösung wurde vom orangenen Niederschlag filtriert und nach dem Abkühlen isotherm verdampft. Die rot-orange Lösung färbte sich an der Luft grün und am nächsten Tag konnten schwarze Kristalle isoliert werden. Durch erneutes lösen des orangen Feststoffes in einem Überschuss MeCN kann die Ausbeute der Verbindung erhöht werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_8\text{H}_9\text{CuIN}_4\text{S}$ MW: 383,70)

ber.: C: 25,04; H: 2,36; N: 14,60; S: 8,36

gef.: C: 25,78; H: 2,24; N: 14,88; S: 8,15



7 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-SK-CAHz und 2-SA-CAHz

7.1 Darstellung von [Cu(2-SK-CAHz)(py)] und [Cu(2-SK-MeOx-Hz)(py)]

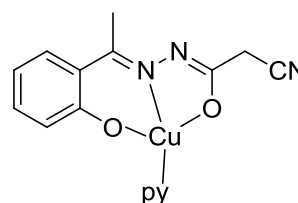
Der Ligand (2 mmol, 430 mg) wurde in 2 ml Pyridin gelöst. Cu(NO₃)₂ (2 mmol, 540 mg) wurde in 20 ml MeOH gelöst und mit der Ligandenlösung unterschichtet. Nach mehreren Stunden waren violette Kristalle gewachsen, die filtert und im Vakuum getrocknet wurden. Aus der Mutterlauge konnten am nächsten Tag grüne Kristalle isoliert werden, die ebenfalls abfiltriert und im Vakuum getrocknet wurden.

Elementaranalyse

Violette Kristalle (C₁₆H₁₄CuN₄O₂ MW: 357,85)

ber.: C: 53,70; H: 3,94; N: 15,66

gef.: C: 53,71; H: 4,80; N: 15,74

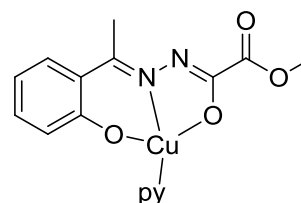


Elementaranalyse

Grüne Kristalle (C₁₆H₁₅CuN₃O₄ MW: 376,85)

ber.: C: 50,99; H: 4,27; N: 11,12

gef.: C: 51,07; H: 3,89; N: 11,11



7.2 Darstellung von [Cu(2-SK-CAHz)(py)] und [Cu(2-SK-MeOx-Hz)(py)]

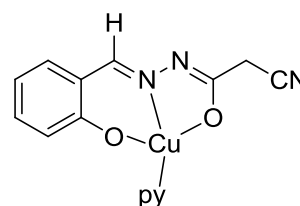
Analog zu 7.1. Statt 2-SK-CAHz wurde 2-SA-CAHz (2 mmol, 400 mg) eingesetzt

Elementaranalyse

Violette Kristalle (C₁₅H₁₂CuN₄O₂ MW: 343,83)

ber.: C: 52,39; H: 3,53; N: 16,30

gef.: C: 52,39; H: 3,45; N: 16,34

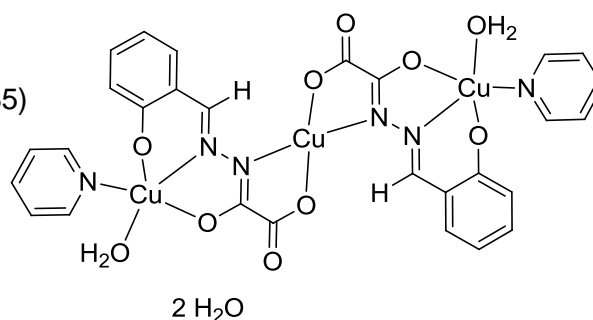


Elementaranalyse

Grüner Feststoff (C₁₆H₁₅CuN₃O₄ MW: 376,85)

ber.: C: 50,99; H: 4,27; N: 11,12

gef.: C: 51,07; H: 3,89; N: 11,11



8 Darstellung der Koordinationsverbindungen mit 2-AP-CAHz

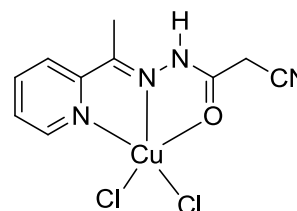
8.1 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-CAHz})\text{Cl}_2]$

Analog zu 6.2. Statt CuBr_2 wurde CuCl_2 (1 mmol, 170 mg) eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{CuN}_4\text{O}$ MW: 336,66)

ber.: C: 35,68; H: 2,99; N: 16,64

gef.: C: 52,39; H: 3,45; N: 16,34



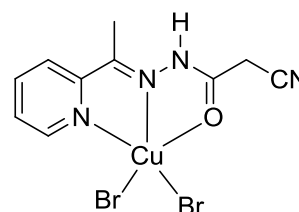
8.2 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-CAHz})\text{Br}_2]$

CuBr_2 (1 mmol, 223 mg) wurde in EtOH gelöst und mit 1,5 ml HBr (konz.) versetzt. Der Ligand (1 mmol, 200 mg) wurde in CHCl_3 suspendiert und mit der CuBr_2 -Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 min zum Rückfluss erhitzt. Der ausfallende gelbe Feststoff wurde heiß filtriert, mit EtOH, H_2O und Et_2O gewaschen und im Vakuum getrocknet. Aus der Mutterlauge konnten nach langsamem Abkühlen gelb-rote Kristalle isoliert werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{CuN}_4\text{O}$ MW: 425,57)

ber.: C: 28,22; H: 2,37; N: 13,17

gef.: C: 27,90; H: 2,15; N: 12,96



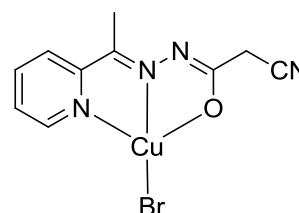
8.3 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-CAHz})\text{Br}_2]$

In einem inertisierten 50 ml Rundkolben wurde CuBr (1 mmol, 223 mg) in MeCN gelöst und mit dem Liganden (1 mmol, 200 mg) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt und der ausfallende rote Niederschlag inert filtriert. Die Mutterlauge wurde unter Normalbedingungen mit Et_2O überschichtet und stehen gelassen. Nach mehreren Wochen waren grüne Kristalle gewachsen, die filtriert und im Vakuum getrocknet wurden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrCuN}_4\text{O}$ MW: 344,65)

ber.: C: 34,85; H: 2,63; N: 16,26

gef.: C: 34,69; H: 2,76; N: 16,44



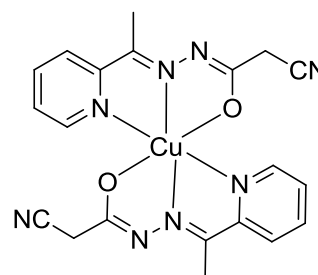
8.4 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-CAHz})_2]$

In einem 50 ml Rundkolben wurde $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (1 mmol, 261,76 mg) in CHCl_3 gelöst und mit dem Liganden (1 mmol, 200 mg) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt und der ausfallende grüne Niederschlag heiß filtriert. Nach langsamem Abkühlen der Mutterlauge konnten grüne Kristalle isoliert werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuN}_8\text{O}_2$ MW: 465,96)

ber.: C: 51,55; H: 3,89; N: 24,05

gef.: C: 51,84; H: 3,76; N: 23,89



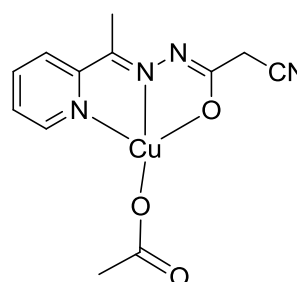
8.5 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{2-AP-CAHz})(\text{Ac})]$

$\text{Cu}(\text{Ac})_2$ (1 mmol, 200 mg) wurde in H_2O gelöst und der pH-Wert mit verdünnter Essigsäure auf pH = 5-6 gebracht. Der Ligand (1 mmol, 200 mg) wurde in MeOH suspendiert und mit der $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ -Lösung versetzt. Die Reaktionsmischung wurde mit Parafilm bedeckt und stehen gelassen. Nach mehreren Tagen konnten grüne Kristalle isoliert werden.

Elementaranalyse ($\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{CuN}_8\text{O}_2$ MW: 465,96)

ber.: C: 51,55; H: 3,89; N: 24,05

gef.: C: 51,84; H: 3,76; N: 23,89



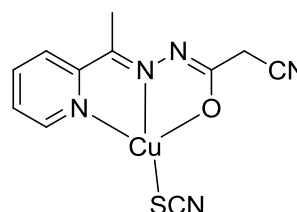
8.6 Darstellung von [Cu(2-AP-CAHz)(SCN)].

Der Ligand (2 mmol, 400 mg) wurde mit $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$ (2 mmol, 690 mg) in 20 ml MeOH gelöst und auf der einen Seite eines H-Rohrs vorgelegt. NaSCN (4 mmol, 320 mg) wurde in 10 ml Wasser gelöst und auf der anderen Seite des H-Rohrs eingebracht. Die beiden Lösungen wurden vorsichtig mit einer MeOH-Brücke verbunden. Nach mehreren Wochen war eine homogene grüne Lösung entstanden aus der Kristalle isoliert wurden. Die Kristalle wurden abfiltriert mit MeOH und Ether gewaschen und anschließend an der Luft getrocknet.

Elementaranalyse ($\text{C}_{11}\text{H}_9\text{CuN}_5\text{OS}$ MW: 322,83)

ber.: C: 40,92; H: 2,81; N: 21,69; S: 9,93

gef.: C: 41,90; H: 2,78; N: 22,21; S: 10,07

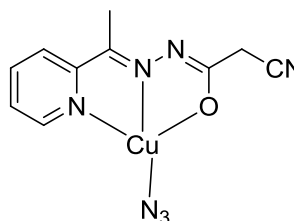
**8.7 Darstellung von [Cu(2-AP-CAHz)(N₃)].**

Analog zu 8.6. Statt NaSCN wurde NaN_3 (4 mmol, 260 mg) eingesetzt.

Elementaranalyse ($\text{C}_{10}\text{H}_9\text{CuN}_7\text{O}$ MW: 306,77)

ber.: C: 39,12; H: 2,96; N: 31,96

gef.: C: 39,04; H: 3,40; N: 32,29



LITERATUR- VERZEICHNIS

Kapitel I

- [1] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage Berlin, de Gruyter **2007**.
- [2] A.F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorg. Chemie*, 102. Auflage Berlin, de Gruyter 2007.
- [3] a) Ralph G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, S. 3533-3539.
b) Ralph G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 1968, 45, S. 581-586.
c) Ralph G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 1968, 45, S. 643-648.
d) Ralph G. Pearson, *J. Chem. Sci.* **2005**, 117, S. 369-377.
- [4] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, 4. Auflage Wiesbaden, B.G. Teubner Verlag **2005**.
- [5] E. Riedel (Herg.), R. Alsfasser, C. Janiak, T.M. Klapötke, H.J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 3. Auflage Berlin/New York, de Gruyter Verlag **2007**.
- [6] a) J.A. Guckert, M.D. Lowery, E.I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, S. 2817-2844.
b) E.I. Solomon, M.J. Baldwin, M.D. Lowery, *Chem. Rev.* **1992**, 92, S. 521-542.
c) E.I. Solomon, M.D. Lowery, *Science* **1993**, 259, S. 1575-1581.
- [7] a) H. Beinert, D.E. Griffiths, D.C. Wharton, R.H. Sands, *J. Biol. Chem.* **1962**, 237, S. 2337-2346.
b) M. Wilmanns, P. Lappalainen, M. Kelly, E. Sauer-Eriksson, M. Saraste, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, 92, S. 11955-11959.
c) R.C. Holz, M.L. Alvarez, W.G. Zumft, D.M. Dooley, *Biochem.* **1999**, 38, S. 11164–11171.
- [8] a) J. Farrar, A. Thomson, *M. Cheesman, D. Dooley, W. Zumft, FEBS Letters* **1991**, 294, S. 11-15.
b) J.A. Farrar, W.G. Zumft, A.J. Thomson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1998**, 95, S. 9891-9896.
c) M. Alvarez, J. Ai, W. Zumft, J. Sanders-Loehr, D. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, S. 576-587.
d) J.M. Chan, J.A. Bollinger, C.L. Grewell, D.M. Dooley, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, S. 3030-3031.
e) T. Rasmussen, T. Brittain, B. Berks, N. Watmough, A. Thomson, *Dalton Trans.* **2005**, S. 3501-3506.
- [9] Copyright der Abbildung: <http://www.eurowilson.org/de/living/guide/what/index.phtml>.
- [10] Copyright der Abbildung: <http://de.wikipedia.org/wiki/Anämie>.
- [11] a) D. Strausak, J. Mercer, H. Dieter, W. Stremmel, G. Multhaupt, *Brain Res. Bull.* **2001**, 55, S. 175-185.
b) D. Herzog, *Schweizer Zeitschrift für Ernährungsmedizin*, 1/10, S. 30-34.
c) J.F. Mercer, *Trends in Molecular Medicine* **2001**, 7, S. 64-69.
d) F. Tisato, C. Marzano, M. Porchia, M. Pellei, C. Santini, *Med. Res. Rev.* **2010**, 30, S. 708-749.
- [12] a) G. Crisponi, V. Nurchi, D. Fanni, C. Gerosa, S. Nemolato, G. Faa, *Coord. Chem. Rev.* **2010**, 254, S. 876-889.
b) J. Peisach, W.E. Blumberg, *Molecular pharmacology* **1969**, 5, S. 200-209.
c) E.A. Roberts, M.L. Schilsky, *Hepatology* **2003**, 37, S. 1475-1492.
- [13] a) T. Kreutzig, *Kurzlehrbuch Biochemie*, Urban & Fischer Verlag 2006.
b) Bruno de Benoist, WHO global database on anaemia 2008: Worldwide prevalence of anaemia from 1993–2005. Pdf-download: http://whqlibdoc.who.int/publications/2008/9789241596657_eng.pdf.
- [14] a) J. Menkes, M. Alter, G. Steigleder, D. Weakley, J. Sung, *Pediatrics* 1962, 29, S. 764-779.
b) J.F. Mercer, *Am. J. Clin. Nutr.* 1998, 67, S. 1022S-1028S.
- [15] Bildquelle und Copyright: www.alilamedicalimages.com
- [16] S.G. Kaler, *Am. J. Clin. Nutr.* 1998, 67, S. 1029S-1034S.
- [17] a) A. Bayer, O. Wirths, *Der Nervenarzt* **2008**, 79/Suppl. 3, S. 117-128.
b) A. Eckert, *Pharmazie in unserer Zeit* **2002**, 31, S. 356-360.
c) Bildquelle und Copyright:
https://www.alzheimer-forschung.de/alzheimer-krankheit/illustrationen_plaquesfibrillen.htm

- [18] a) W. Cerpa, L. Varela-Nallar, A. Reyes, A. Minniti, N. Niestrosa, *Molecular Aspects of Medicine* **2005**, 26, S. 405-420.
b) D. Waggoner, T. Bartnikas, J. Gitlin, *Neurobiology of Disease* **1999**, 6, S. 221-230.
c) G. Rotilio, M. Carri, L. Rossi, M. Ciriolo, *Life* **2000**, 50, S. 309-314.
d) V. Desai, S. Kaler, *Am. J. Clin. Nutr.* **2008**, 88 (suppl), S. 855S-857S.
- [19] a) P. Zatta, D. Drago, S. Bolognin, S. Sensi, *Trends Pharma. Sci.* **2009**, 30, S. 346-55.
b) M. Solioz, H. Abicht, F. Murlane, *Schweiz Med. Forum* **2010**, 10, S. 379-383.
- [20] a) T. Lobana, S. Khanna, A. Castineiras, G. Hundal, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2010**, 636, S. 454-456.
b) G. Steyl, *Acta Cryst., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, 65, S. m272.
- [21] Stand CCDC ConQuest version 5.35, November 2013.
- [22] a) A. Naik, P. Reddy, M. Nethaji, A. Chakravarty, *Inorg. Chim. Acta.*, **2003**, 349, S. 149-158.
b) E. Ainscough, A. Brodie, J. Ranford, J. Waters, *Inorg. Chim. Acta.*, **1992**, 197, S. 107-115.
- [23] a) M. Galanski, B.K. Keppler, *Pharmazie in unserer Zeit* 2006, 35, S. 118-123.
b) I. Ott, R. Gust, *Pharmazie in unserer Zeit* 2006, 35, S. 124-133.
- [24] W. Voigt, A. Dietrich, H.-J. Schmoll, *Pharmazie in unserer Zeit* 2006, 35, S. 134-143.
- [25] a) F. Tiscato, C. Marzano, M. Porchia, M. Pellei, C. Santini, *Med. Res. Rev.* **2010**, 30, S. 708-749.
b) I. Iakovidis, I. Delimaris, S. Piperakis, *Molec. Bio. Intern.* **2011**, vol. 2011, Article ID 594529, S. 1-13.
c) C. Duncan, A. White, *Metallomics* **2012**, 4, S. 127-138.
- [26] a) N. Gokhale, S.B. Padhye, S.S. Padhye, C. Anson, A. Powell, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 319, S. 90-94.
b) F. Bisceglie, M. Baldini, M. Belicchi-Ferrari, E. Buluggiu, M. Careri, G. Pelosi, S. Pinelli, P. Tarasconi, *Eur. J. of Med. Chem.* **2007**, 42, P.627-634.
c) D. West, A. Liberta, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, S. 49-71.
d) V. Barve, F. Ahmed, S. Adsule, S. Banerjee, S. Kulkarni, P. Katiyar, C. Anson, A. Powell, S. Padhye, F. Sarkar, *J. Med. Chem.* **2006**, 49, S. 3800-3808.
e) C. Li, L. Wang, X. Meng, H. Zhao, *Transit. Met. Chem.* **1999**, 24, S. 206-209.
- [27] a) E. Fischer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1875, 8, S. 589-594.
b) A. Baeyer, A. Emmerling, *Chemische Berichte* 1869, 2, S. 679-682.
c) E. Fischer, F. Jourdan, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1883**, 16, S. 2241-2245.
d) G. M. Robinson, R. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1918**, 113, S. 639-643.
- [28] CCDC Stand Februar 2014.
- [29] a) L. Barbosa, M. Berk, M. Vorster, *J. Clin. Psychiatry* **2003**, 64, S. 403-407.
b) J. Goldberg, J. Calabrese, B. Saville, M. Frye, T. Ketter, T. Suppes, R. Post, F. Goodwin, *J. Clin. Psychiatry* **2003**, 70, S. 1273-1280.
c) S. Ghaemi, A. Shirzadi, M. Filkowski, *Medscape J. Med.* **2008**, 10, S. 211-217.
d) Baxter, US State Patent Nr. 4,560,687.
- [30] a) H. Meyer, J. Mally, *Monatshefte Chemie* **1912**, 33, S. 393-414.
b) H. Riede, *Lancet* **2009**, 373, S. 1148-1149.
c) D. Jones, *Bulletin of the History of Medicine* **2002**, 76, S. 749-790.
d) T. Sycheva, T. Pavlova, M. Shchukina, *Pharmaceutical Chemistry Journal* **1972**, 6, S. 696-698.
- [31] I. Fagervall, S.B. Ross, *Biochemical pharmacology* **1986**, 35, S. 1381-1387.
- [32] A. Tsimberidou, Y. Alvarado, F. Giles, *Expert Rev. Anticancer Ther.* **2002**, 2, S. 437-448.
- [33] a) S. Rollas, S. Küçükgülzel, *Molecules* **2012**, 12, S. 1910-1939.
b) M. Singh, N. Raghav, *Int J Pharm Pharm Sci* **2011**, 3, S. 26-32.
- [34] T. Lobana, R. Sharma, G. Bawa, S. Khanna, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, S. 977-1055.

Kapitel II

- [1] a) K. Nakao, G. Choi, Y. Konishi, H. Tsurugi, K. Mashima, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2012**, 9, S. 1469-1476.
b) K. Andelkovic, D. Sladic, *Transition Metal Chemistry* **2005**, 30, S. 243-250.
c) S. Perplepes, D. Kovala-Demertzi, S. Skaribas, *Thermochimica Acta* **1989**, S. 153-174.
- [2] a) W. Stratton, M. Retting, R. Drury, *Inorganica Chimica Acta* **1969**, 3, S. 97-102.
b) Y. Maeda, Y. Takashima, Y. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1976**, 49, S. 2427-2432.
c) J. Schmidt, W. Brey, R. Stoufer, *Inorganic Chemistry* **1966**, 6, S. 268-271.
d) R. Alberto, R. Schibli, A. Schubiger, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, S. 6076-6077.
- [3] a) H. Ray, B. Garg, R. Singh, *Current Science* **1973**, 42, S. 852-853.
- [4] a) R. Aggarwal, N. Singh, R. Singh, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, 32, S. L87-L90.
b) S. Pardhy, S. Gopinathan, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1983**, 13, S. 385-395.
- [5] a) D. Dragancea, A. Addison, M. Zeller, L. Thompson, D. Hoole, M. Revenco, A. Hunter, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 16, S. 2530-2536.
b) S. Datta, S. Seth, R. Butcher, S. Bhattacharya, *Inorg. Chim. Acta* **2011**, 377, S. 120-128.
c) S. Halder, Shie-Ming Peng, Gene-Hsiang Lee, T. Chatterjee, A. Mukherjee, S. Dutta, U. Sanyal, S. Bhattacharya, *New Journal of Chemistry* **2008**, 32, S. 105-114.
d) S. Halder, R. Butcher, S. Bhattacharya, *Polyhedron* **2007**, 26, S. 2741-2748.
e) S. Weng Ng, V.G. Kumar Das, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 377, S. 211-220.
- [6] a) S. Datta, D. Seth, S. Gangopadhyay, P. Karmakar, S. Bhattacharya, *Inorg. Chim. Acta* **2012**, 392, S. 118-130.
b) S. Basu, R. Acharyya, W. Sheldrick, H. Mayer-Figge, S. Bhattacharya, *Struct. Chem.* **2007**, 18, S. 209-215.
c) S. Datta, F. Basuli, S.-M. Peng, G.-H. Lee, S. Bhattacharya, *New J Chem.* **2002**, 26, S. 1607-1612.
- [7] a) R. Gil-Garcia, R. Zichner, V. Diez-Gomez, B. Donnadieu, G. Madariaga, M. Insausti, L. Lezama, P. Vitoria, M. Pedrosa, J. Garcia-Tojal, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 28, S. 4513-4525.
b) J. Granifo, H. Rocha, *J. Coord. Chem.* **1995**, 34, S. 23-30.
c) A. Jalilian, P. Rowshanfarzad, M. Sabet, A. Shafiee, *Appl. Radiat. Isot.* **2006**, 64, S. 337-341.
- [8] a) E. Ainscough, A. Brodie, J. Ranford, J. Waters, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, S. 1737-1742.
b) P. Gomez-Garcia, J. Garcia-Tojal, A. Mendia, B. Donnadieu, L. Lezama, J. Pizzaro, M. Arriortua, T. Rojo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, S. 518-527.
c) C. Bell, K. Lott, N. Hearn, *Polyhedron* **1987**, 6, S. 39-44.
d) P. Gomez-Siaz, R. Gil-Garcia, M. Maestro, J. Pizarro, M. Arriortua, L. Lezama, T. Rojo, M. Gonzalez-Alvarez, J. Borrás, J. Garcia-Tojal, *J. Inorg. Biochem.* **2008**, 102, S. 1910-1920.
e) A. Bingham, H. Bögge, A. Müller, A. Ainscough, A. Brodie, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, S. 493-499.
- [9] a) X.-Y. Zhang, Y.-L. Han, Z.-B. Qian, *Acta Cryst.* **2012**, E68, S. o3203.
b) H. Li, P. Chen, Z. You, *Acta Cryst.* **2011**, E67, S. o3001.
- [10] Stand CCDC November 2013 und Scifinder Stand Februar 2014.
- [11] S. EL-Hawash, A. Wahab, M. El-Demellawy, *Arch. Pharm Chem. Life. Sci.* **2006**, 339, S. 14-23.
- [12] Galal H. Elgemeie *et al.*, *Synth. Comm.* **2003**, 33, S. 2087-2094.

Kapitel III

- [1] M. Soares, J. Lessa, I. Mendes, J. Silva, R. dos Santos, L. Salum, H. Daghestani, A. Andricopulo, B. Day, A. Vogt, J. Pesquero, W. Rocha, H. Beraldo, *Bioorg. Med. Chem.* **2012**, 20, S. 3396-3409.
- [2] P. Perez-Dubios, P. Souza, J. Masaguer, *Transition Met. Chem.* **1987**, 12, S. 200-202.
- [3] CCDC Stand Februar 2014.
- [4] G. Lock und K. Stack, *Berichte D. Chem. Gesell.* **1944**, 5, S. 293-296.
- [5] a) O'Connor, R- Romananch, D. Robertson, E. Eduok, F. Fronczek, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, S. 449-454.
b) T. Woon, L. Thompson, P. Robichaud, *Inorg. Chim. Acta* **1984**, 90, S. 201-208.
- [6] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem. Intern. Ed.* **2004**, 43, S. 2066-2090.
- [7] a) T. Kelly, V. Milway, H. Grove, V. Niel, T. Abedin, L. Thompson, L. Zhao, R. Harvey, D. Miller, M. Leech, A. Goeta, J. Howard, *Polyhedron* **2005**, 24, S. 807-821.
b) S. Tomy, E. Gumienna-Kontecka, I. Fritsky, T. Iskenderov, J. Swiatek-Kozlowska, *Acta Cryst.* **2007**, E63, S. m438-440.
c) M. Diallo, F. Tamboura, M. Gaye, A. Barry, Y. Bah, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m1124-m1125.
- [8] a) C. Wasmuth and H. Freiser, *Talanta* **1962**, 9, S. 1059-1061.
b) R. Houghton and R. Puttner, *J. Chem. Soc. D: Chem. Commun.* **1970**, 19, S. 1270-1271.
- [9] L. Battaglia, M. Carcelli, F. Ferraro, L. Mavilla, C. Pelizzi, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, S. 2651-2654.
- [10] a) J. Boyer, R. Borgers, L. Wolford, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, S. 678-680.
b) R. Butler, S. Johnston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1984**, 1, S. 2019-2116.
c) O. Prakash, H. Gujral, N. Rani, S. Singh, *Synth. Comm.* **2000**, 30, S. 417-425.
d) H. Mori, K. Sakamoto, S. Mashito, Y. Matsuoka, M. Matsubayahi, K. Sakai, *Chem. Pharm. Bull.* **1993**, 41, S. 1944-1947.
- [11] S. Mineo, S. Kawamura, K. Nakagawa, *Synthetic Communication* **1976**, 6, S. 69-74.
- [12] M. Sarma and B. Mondal, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, S. 3206-3212.
- [13] a) H.-G. Hao, X.-D. Zheng, T.-B. Lu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, S. 8148-8151.
b) L.-Z. Yang, Y. Li, X.-M. Zhuang, L. Jiang, J.-M. Chen, R. Luck, T.-B. Lu, *Chem. Eur. J.* **2009**, 15, S. 12399-12407.
c) T. Lu, X. Zhuang, Y. Li, S. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, S. 4760-4761.
- [14] a) L. Hou, D. Li, T. Wu, Y.-G. Yin, S. Ng, *Acta Cryst., Sec.* **2004**, E60, S. m1181-m1182.
b) D. Hodgson, D. Towle, W. Hatfield, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, 179, S. 275-280.
c) M. A. Ali, A. Mirza, M. Iran, *Transition Met. Chem.* **2002**, 27, S. 262-267.
d) T. Lobana, S. Khanna, R. Butcher, *Dalton Trans.* **2012**, 41, S. 4845-4851.
- [15] C. Castellani, O. Carugo and A. Coda, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, S. 671-675.
- [16] J. Suárez-Valera, J. Dominguez-Vera, E. Colacao, J. Avila-Roson, M- Hidalgo, D. Martin-Ramos, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1995**, 13, S. 2143-2146.

Kapitel IV

- [1] W. McWhinnie, *J. Inorg. Nucl. Chem* **1964**, 26, S.21-24.
- [2] a) J. Fujita, A. Martell, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, S. 324-331.
b) J. Fujita, A. Martell, K. Nakamoto, *J. Chem. Phys.* **1962**, 36, S. 331-338.
- [3] CCDC Stand Februar 2014
- [4] a) R. Bailey, S. Kozak, T. Michelsen, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, 6, S. 407-445.

- b) N. Karan, S. Mitra, T. Matsushita, V. Gramlich, G. Rosair, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, 332, S. 87-91.
- [5] a) S. Banerjee, B. Wu, P. Lassahn, C. Haniak, A. Ghosh, *Inorg. Chim. Acta* **2005**, 358, S. 535-544.
- b) H.-J. Chen, G. Yang, X.-M. Chen, *Acta Cryst.* **1999**, C55, S. 2012-2014.
- [6] a) M. Campbell, R. Grzeskowiak, *J. Chem. Soc. A* **1967**, S. 396-401.
- b) M. Mashima, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1964**, 37, S. 974-984.
- c) G. Burns, *Inorg. Chem.* **1968**, 7, S. 277-283.
- d) R. Haines and K. Sun, *Can. J. Chem.* **1968**, 46, S. 3241.
- [7] a) T. Reena, E. Seena, M. Prathapachandra Kurup, *Polyhedron* **2008**, 27, S. 3461-3466.
- b) V. Siji, M. Sudarsanakumar, S. Suma, *Polyhedron* **2010**, 29, S. 2035-2040.

Kapitel V

- [1] M. Soriano-Garcia, J. Valdes-Martinez, A. Toscano, *Acta Cryst.* **1988**, C44, S. 1247-1249.
- [2] A. W. Addison, T. N. Rao, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 7, S. 1349-1356.
- [3] a) M. Aguirre, J. Borras, A. Castineiras, J. Garcia-Monteagudo, I. Garcia-Santos, *J. Niclos, D. West, Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 6, S. 1232-1244.
- b) D. Swank, G. Needham, R. Willett, *Inorg. Chem.* **1979**, 18, S. 761-765.
- c) A. Gallego, O. Castillo, C. Gomez-Garcia, F. Zamora, S. Delgado, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, S. 718-727.
- [4] A. Mohamadou, G. van Albada, W. Driessen, R. Gelder, J. Reedijk, *Polyhedron* **2004**, 23, S. 1969-1973.
- [5] CSD Version 5.35, Nov 2013.
- [6] P. Gomez-Saiz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, S. 2123-2132.
- [7] a) M. Calatayud, I. Castro, J. Sletten, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, 300-302, S. 846-854.
- b) G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, A. Caneschi, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, S. 2048-2053.
- c) G. De Munno, T. Poerio, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 10, S. 1679-1685.
- [8] O. Yesilel, H. Erer, M. Odabasoglu, O. Büyükgüngör, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2010**, 20, S. 78-82.
- [9] L. Hou, D. Li, W.-J. Shi, Y.-G. Yin, S. Ng, *Inorg Chem.* **2005**, 44, S. 7825-7832.
- [10] a) H. Endres, *Acta Cryst* **1978**, B34, S. 3736-3739.
- b) L. Thompson, S. Mandal, J.-P. Charland, E. Gabe, *Can. J. Chem.* **1988**, 66, S. 348-354.

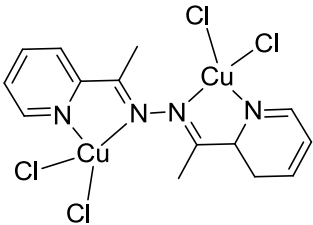
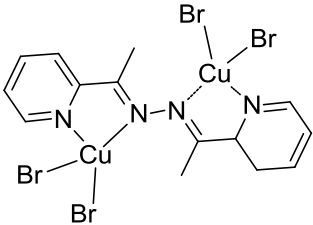
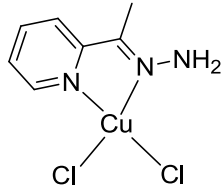
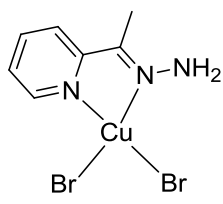
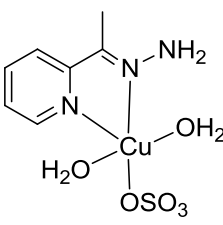
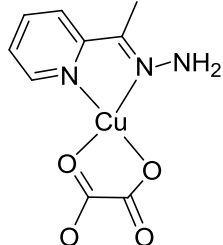
Kapitel VII

- [1] WinGX: L.J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **2012**, 45, S. 849-854.
- [2] a) SHELX: G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2008**, A64, S. 112-122.
- b) SHELXD: T.R. Schneider, G.M. Sheldrick, *Acta Cryst.* **2002**, D58, S. 1772-1779.
- [3] SIR92: A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M.C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Cryst.* **1994**, 27, S. 435.
- [4] PLATON: A.L. Spek, *Acta. Cryst.* **2009**, D65, S. 148-155.
- [5] DIAMOND: K. Brandenburg, DIAMOND **2006**. Crystal Impact GbR, Bonn, Germany.

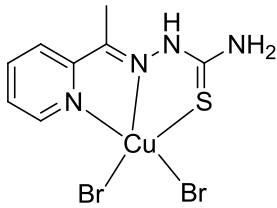
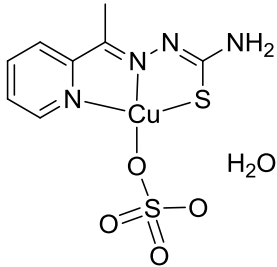
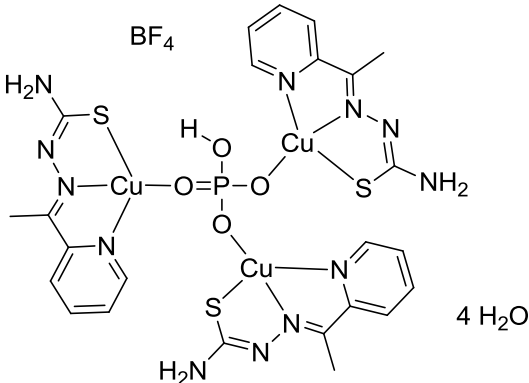
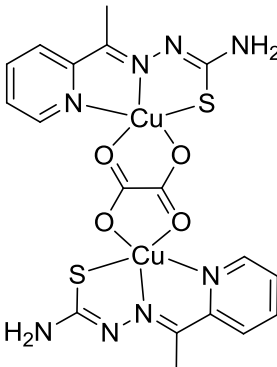
ANHANG

LISTE ISOLIERTER KRISTALLE UND DEREN ATOMKOORDINATEN

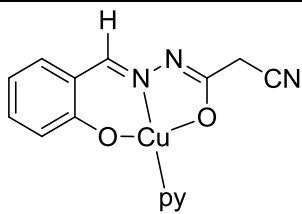
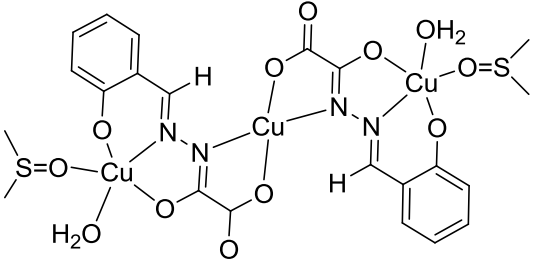
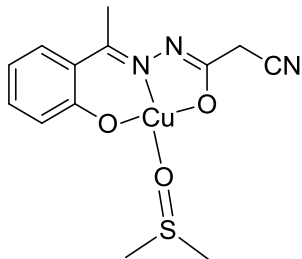
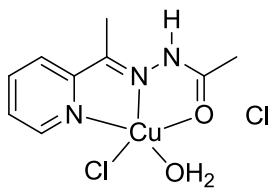
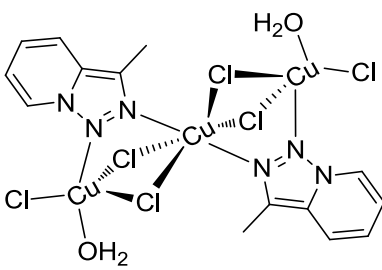
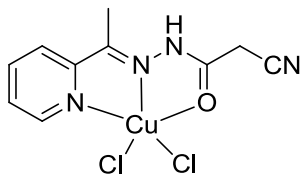
1 Liste der isolierten Kristalle und verwendete Nummern

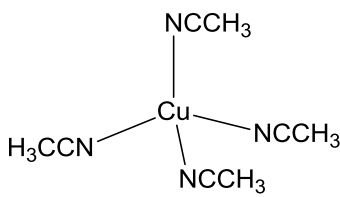
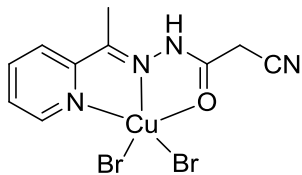
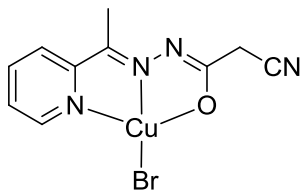
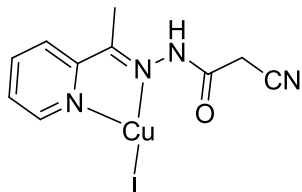
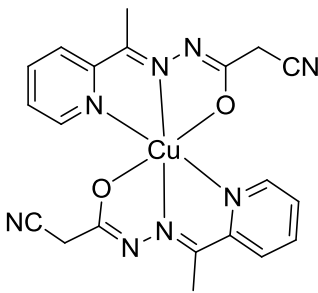
Nummer	Komplex	Struktur
(1)	$[\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Cl}_4]$	
(2)	$[\text{Cu}_2(\text{pmk})\text{Br}_4]$	
(3)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{Cl}_2]$	
(4)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{Br}_2]$	
(5)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)]$	
(6)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})\text{ox}]$	

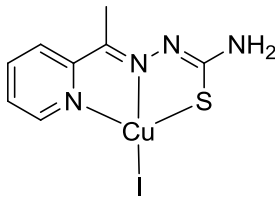
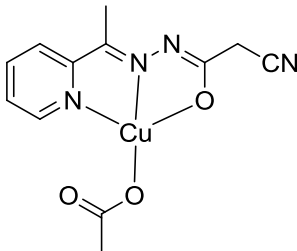
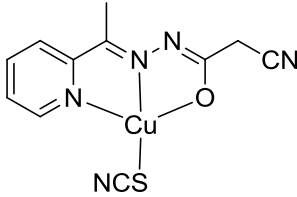
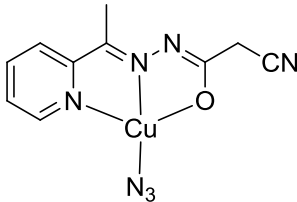
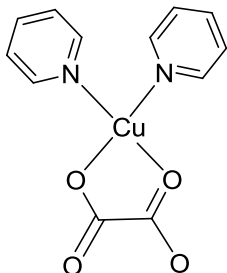
Nummer	Komplex	Struktur
(7)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{2a})(\text{SCN})_2]$	<p>The structure shows a central copper atom coordinated by a bidentate ligand HL^{2a} (which consists of a pyridine ring and a 1-methyl-2-amino-1H-imidazole-4-yl group) and two thiocyanate (SCN) groups in a square planar geometry.</p>
(8)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{3a})(\text{OOCH})]$	<p>The structure shows a central copper atom coordinated by a bidentate ligand HL^{3a} (which consists of a benzene ring and a 1-methyl-2-amino-1H-imidazole-4-yl group) and an acetate (OOCH) group in a square planar geometry.</p>
(9)	$[\text{Cu}(\text{L}^{3a})_2]$	<p>The structure shows a central copper atom coordinated by two bidentate ligands L^{3a} (which consist of a benzene ring and a 1-methyl-2-amino-1H-imidazole-4-yl group) in a square planar geometry.</p>
(10)	$[\{\text{Cu}(\text{HL}^{3a})\}_2\text{SO}_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	Noch keine Struktur
(11)	$[\{\text{Cu}(\text{HL}^{3a})\}_2\text{HPO}_4] \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	Keine Kristallstruktur
(12)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Cl}_2]$	<p>The structure shows a central copper atom coordinated by a bidentate ligand HL^{4a} (which consists of a pyridine ring and a 1-methyl-2-amino-1H-imidazole-4-yl group) and two chlorine (Cl) atoms in a square planar geometry.</p>

Nummer	Komplex	Struktur
(13)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})\text{Br}_2]$	
(14)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{SO}_4)](\text{H}_2\text{O})$	
(15)	$[\text{Cu}_3(\text{L}^{4a})_3(\text{HPO}_4)](\text{BF}_4) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$	
(16)	$[\{\text{Cu}(\text{L}^{4a})\}_2(\text{ox})]$	

Nummer	Komplex	Struktur
(17)	$[\text{Cu}(\text{L}^{4a})(\text{N}_3)]$	
(18)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})]2(\text{H}_2\text{O})$	
(19)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(3,5\text{-dmp})(\text{BF}_4)](\text{BF}_4)$	
(20)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{4a})(\text{cof})(\text{H}_2\text{O})](\text{BF}_4)(\text{H}_2\text{O})$	
(21)	$[\text{Cu}(\text{L}^{5a})(\text{py})]$	
(22)	$[\text{Cu}(2\text{-SK-MeOx-Hz})(\text{py})]$	

Nummer	Komplex	Struktur
(23)	$[\text{Cu}(\text{L}^{5b})(\text{py})]$	 The structure shows a copper(I) center coordinated by a bidentate ligand L ^{5b} and a pyridine (py) ligand. L ^{5b} consists of a benzimidazole core where the 2-position is substituted with a 2-cyanoethyl group (-CH ₂ CH ₂ CN). The copper atom is coordinated by the two nitrogen atoms of the benzimidazole ring and the nitrogen atom of the pyridine ring.
(24a)	$[\text{Cu}_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{DMSO})_2(2\text{-SA-(OxHz)}_2)]$	 The structure depicts a trinuclear copper(II) complex. Three copper centers are bridged by two water molecules and two dimethyl sulfoxide (DMSO) molecules. Each copper center is also coordinated by a 2-salicylaldehyde-oxime ligand (2-SA-(OxHz) ₂). The ligands are coordinated through their aldehyde oxygen, oxime nitrogen, and oxime oxygen atoms, with the phenolic oxygen of one ligand bridging two copper centers.
(25a)	$[\text{Cu}(\text{L}^{5a})(\text{DMSO})]$	 The structure shows a copper(I) center coordinated by a bidentate ligand L ^{5a} and a dimethyl sulfoxide (DMSO) molecule. L ^{5a} is a benzimidazole derivative with a 2-cyanoethyl group at the 2-position. The copper atom is coordinated by the two nitrogen atoms of the benzimidazole ring and the sulfur atom of the DMSO molecule.
(26)	$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-AP-AcHz})(\text{Cl})](\text{Cl})$	 The structure represents a copper(II) complex cation. The copper center is coordinated by two water molecules, a 2-aminopyridine-4-ylidene-1,2,4-triazole-5-carboxamide ligand (2-AP-AcHz), and a chloride ion. The ligand is coordinated through its pyridine nitrogen, the imine nitrogen, and the carbonyl oxygen. A second chloride ion is shown as a counterion.
(27)	$[\text{Cu}_3(\text{tzpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_6]$	 The structure shows a trinuclear copper(II) complex. Three copper centers are bridged by two tris(4-pyridyl)triazole (tzpy) ligands and two water molecules. Each copper center is also coordinated by two chloride ions. The tzpy ligands are coordinated through their triazole ring nitrogens and the four pyridine ring nitrogens.
(28)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{6a})\text{Cl}_2]$	 The structure shows a copper(II) center coordinated by a bidentate ligand HL ^{6a} and two chloride ions. HL ^{6a} is a benzimidazole derivative with a 2-cyanoethyl group at the 2-position. The copper atom is coordinated by the two nitrogen atoms of the benzimidazole ring and the two chloride ions.

Nummer	Komplex	Struktur
(29)	$[\text{Cu}(\text{MeCN})_4](\text{ClO}_4)$	
(30)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{6a})\text{Br}_2]$	
(31)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{6a})\text{Br}]$	
(32)	$[\text{Cu}(\text{HL}^{6a})\text{I}]$	
(33)	$[\text{Cu}(\text{L}^{6a})_2]$	

Nummer	Komplex	Struktur
(35)	$[\text{Cu}(\text{L}^{4a})\text{I}]$	
(36)	$[\text{Cu}(\text{L}^{6a})(\text{OAc})]$	
(37)	$[\text{Cu}(\text{L}^{6a})(\text{SCN})]$	
(38)	$[\text{Cu}(\text{L}^{6a})(\text{N}_3)]$	
(39)	$[\text{Cu}(\text{py})_2(\text{ox})]$	

2 Atomkoordinaten der isolierten Verbindungen

Tab. 1: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für (1), (2), (3) und (4).

Verbindung	[Cu ₂ (pmk)Cl ₄] (1)	[Cu ₂ (pmk)Br ₄] (2)	[Cu(HL ^{2a})Cl ₂] (3)	[Cu(HL ^{2a})Br ₂] (4)
Summenformel	[C ₁₄ H ₁₄ Cl ₄ Cu ₂ N ₄]	[C ₁₄ H ₁₄ Br ₄ Cu ₂ N ₄]	[C ₇ H ₉ Cl ₂ CuN ₃]	[C ₇ H ₉ Br ₂ CuN ₃]
Molmasse [g/mol]	507,19	685,00	269,62	358,52
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Triklin	Orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	Pbca
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	9,055(1)	9,212(1)	6,920(2)	7,759(1)
	14,110(2)	14,532(2)	8,566(2)	14,963(6)
	15,091(3)	15,346(2)	9,168(3)	17,778(9)
Gitterkonstanten α,β,γ [°]	90	90	66,36(3)	90
	108,82(1)	106,40(1)	73,86(4)	90
	90	90	75,20(4)	90
Volumen [Å ³]	1824,90(9)	1970,90(7)	471,73(5)	2063,97(4)
Z	4	4	2	8
Kristallfarbe	grün	rot-violett	grün	grün
Messtemperatur [K]	293	293	293	293
Messbereich 2 Θ	2,4 – 28,2	2 – 27,3	3,8 - 56,3	
h_{\min} / \max	-11 / 12	-11 / 11	-9 / 8	-9 / 10
Indexbereich k_{\min} / \max	-18 / 18	-17 / 18	-11 / 11	-20 / 20
l_{\min} / \max	-19 / 19	-19 / 19	-12 / 12	-24 / 24
F(000)	1008,0	1296,0	266,0	1368,0
Absorptionskorrektur	keine	Keine	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,920	10,272	2,832	9,816
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻³]	1,85	2,31	1,88	2,31
Gemessene Reflexe	17313	20206	5705	26532
Unabhängige Reflexe	4317	4369	2114	2902
Beobachtete Reflexe	1515	2345	662	1793
R1 (alle / beob.)	0,152 / 0,041	0,111 / 0,052	0,185 / 0,049	0,098 / 0,064
wR2 (alle / beob.)	0,083 / 0,066	0,144 / 0,119	0,101 / 0,076	0,180 / 0,159
GooF (alle)	0,655	0,898	0,665	0,997

Tab. 2: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für (5), (6), (7) und (8).

Verbindung	[Cu(HL ^{2a})(H ₂ O) ₂ (SO ₄)] (5)	[Cu(HL ^{2a})(ox)] (6)	[Cu(HL ^{2a})(SCN)] (7)	[Cu(HL ^{3a})(AcO)] (8)
Summenformel	[C ₇ H ₁₃ CuN ₃ O ₆ S]	[C ₇ H ₇ CuN ₃ O ₄]	[C ₉ H ₉ CuN ₅ S ₂]	[C ₁₀ H ₁₁ CuN ₃ O ₃ S]
Molmasse [g/mol]	330,8	286,7	314,88	316,82
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	7,078(2)	7,938(2)	11,053(1)	6,951(1)
	8,752(2)	8,469(2)	7,241(1)	11,094(1)
	9,903(3)	9,340(2)	16,096(2)	16,091(1)
Gitterkonstanten α,β,γ [°]	84,32(2)	64,13(2)	90	90
	76,81(2)	75,27(2)	104,48(2)	93,81(1)
	77,70(2)	63,15(2)	90	90
Volumen [Å ³]	582,75(7)	502,77(6)	1247,30(5)	1238,19(4)
Z	2	2	4	4
Kristallfarbe	grün	blau	grün	grün
Messtemperatur [K]	293	293	293	293
Messbereich 2 Θ	2,1 – 29,7	2,2 – 29,6	2,6 – 28,2	2,2 – 26,9
h _{min} / max	-9 / 9	-11 / 10	-14 / 14	-8 / 8
Indexbereich k _{min} / max	-12 / 12	-11 / 11	-9 / 9	-14 / 14
l _{min} / max	-13 / 13	-12 / 12	-21 / 21	-20 / 20
F(000)	338,0	290,0	636,0	644,0
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,078	2,179	2,069	1,935
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻³]	1,89	1,89	1,68	1,70
Gemessene Reflexe	10172	8327	14520	17913
Unabhängige Reflexe	3238	2801	3041	2634
Beobachtete Reflexe	1699	2068	1182	2116
R1 (alle / beob.)	0,105 / 0,045	0,072 / 0,051	0,154 / 0,043	0,043 / 0,031
wR2 (alle / beob.)	0,119 / 0,099	0,148 / 0,128	0,087 / 0,070	0,086 / 0,080
GooF (alle)	0,855	1,053	0,718	1,034

Tab. 3: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für **(12)** und **(13)**.

Verbindung	[Cu(HL ^{4a})Cl ₂] (12)	[Cu(HL ^{4a})Br ₂] (13)
Summenformel	[C ₈ H ₁₀ Cl ₂ CuN ₄ S]	[C ₈ H ₁₀ Br ₂ CuN ₄ S]
Molmasse [g/mol]	328,71	417,6
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	11,016(2)	11,358(1)
	9,527(2)	9,592(5)
	12,373(3)	12,514(1)
Gitterkonstanten α, β, γ [°]	90	90
	112,07(3)	112,85(1)
	90	90
Volumen [Å ³]	1203,30(2)	1256,35(3)
Z	4	4
Kristallfarbe	grün	grün
Messtemperatur [K]	293	293
Messbereich 2 Θ	2,8 – 28,3	1,9 – 26,9
h_{\min} / \max	-14 / 14	-14 / 12
Indexbereich k_{\min} / \max	-12 / 12	-12 / 12
l_{\min} / \max	-16 / 16	-15 / 15
F(000)	660,0	804,0
Absorptionskorrektur	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,408	8,243
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻³]	1,81	2,21
Gemessene Reflexe	11489	15469
Unabhängige Reflexe	2802	2660
Beobachtete Reflexe	764	2066
R1 (alle / beob.)	0,198 / 0,046	0,052 / 0,038
wR2 (alle / beob.)	0,101 / 0,075	0,096 / 0,088
GooF (alle)	0,609	1,060

Tab. 4: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für (14), (15), (16) und (17).

Verbindung	[Cu(HL ^{4a})(SO ₄)] (H ₂ O) (14)	[Cu ₃ (L ^{4a}) ₃ (HPO ₄)](BF ₄) 4 (H ₂ O) (15)	[{Cu(L ^{4a}) ₂ (ox)] (16)	[Cu(L ^{4a})(N ₃)] (17)
Summenformel	[C ₈ H ₁₂ CuN ₄ O ₅ S ₂]	[C ₂₄ H ₃₆ BCu ₃ F ₄ N ₁₂ O ₈ PS ₃]	[C ₁₈ H ₁₈ Cu ₂ N ₈ O ₄ S ₂]	[C ₈ H ₉ CuN ₇ S]
Molmasse [g/mol]	371,88	1025,23	601,61	298,81
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Triklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	8,248(1)	11,731(1)	6,659(7)	7,462(2)
	15,824(1)	11,448(1)	8,124(6)	8,268(2)
	11,786(1)	14,296(6)	20,875(3)	9,834(2)
Gitterkonstanten α,β,γ [°]	90	96,164(4)	79,730(3)	95,640(2)
	121,65(4)	101,81(3)	81,300(3)	106,580(2)
	90	92,336(4)	77,570(3)	99,700(2)
Volumen [Å ³]	1309,49(4)	1864,51(6)	561,34(5)	566,26(5)
Z	4	2	1	2
Kristallfarbe	grün	grün	grün	grün
Messtemperatur [K]	293	293	293	293
Messbereich 2 Θ	2,4 – 26,8	1,8 – 26,8	2,6 – 28,1	2,2 – 27,3
h _{min} / max	-10 / 10	-13 / 14	-8 / 8	-9 / 9
Indexbereich k _{min} / max	-20 / 19	-14 / 14	-10 / 10	-10 / 10
l _{min} / max	-14 / 14	-18 / 18	-14 / 14	-12 / 12
F(000)	756,0	958,0	304,0	151,0
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,011	1,976	2,125	1,050
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻³]	1,89	1,70	1,78	0,88
Gemessene Reflexe	19496	28291	6816	6970
Unabhängige Reflexe	2775	7895	2522	2516
Beobachtete Reflexe	1566	5301	1097	1534
R1 (alle / beob.)	0,115 / 0,066	0,077 / 0,046	0,134 / 0,043	0,081 / 0,038
wR2 (alle / beob.)	0,200 / 0,169	0,131 / 0,115	0,095 / 0,079	0,091 / 0,078
GooF (alle)	1,000	1,002	0,719	0,869

Tab. 5: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für (18), (19), (20) und (21).

Verbindung	[Cu(HL ^{4a})(ClO ₄) ₂ (H ₂ O)] 2 (H ₂ O) (18)	[Cu(HL ^{4a})(3,5-dmp)(BF ₄)](BF ₄) (19)	[Cu(HL ^{4a})(cof)](BF ₄) ₂ (H ₂ O) (20)	[Cu(L ^{5a})(py)] (21)
Summenformel	[C ₈ H ₁₆ Cl ₂ CuN ₄ O ₁₁ S ₂]	[C ₁₃ H ₁₈ B ₂ CuF ₈ N ₆ S]	[C ₁₆ H ₂₄ B ₂ CuF ₈ N ₈ O ₄ S]	[C ₁₆ H ₁₄ CuN ₄ O ₂]
Molmasse [g/mol]	510,75	527,54	661,63	357,84
Kristallsystem	Triklin	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	C2 ₁ /c
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	7,964(1)	7,851(1)	11,923(2)	21,272(3)
	9,977(3)	8,283(2)	15,255(2)	11,881(2)
	12,516(2)	16,761(3)	14,791(2)	13,705(2)
	71,248(2)	79,233(2)	90	90
Gitterkonstanten α,β,γ [°]	84,563(2)	81,797(2)	103,166 (2)	117,912(2)
	84,309(2)	71,048(1)	90	90
Volumen [Å ³]	934,98(6)	1008,71	2619,42(1)	3060,83(4)
Z	2	2	4	8
Kristallfarbe	blau	grün	grün	violette
Messtemperatur [K]	293	293	293	293
Messbereich 2 Θ	3,2 – 28,1	2,5 – 29,7	2,4 – 28,2	2,0 – 27,3
h _{min} / max	-9 / 9	-10 / 10	-15 / 15	-27 / 27
Indexbereich k _{min} / max	-13 / 13	-11 / 11	-20 / 20	-15 / 17
l _{min} / max	-16 / 16	-23 / 23	-17 / 17	-24 / 24
F(000)	458,0	530,0	1340,0	1464,0
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,605	1,272	1,011	1,442
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻³]	1,62	1,74	1,68	1,55
Gemessene Reflexe	11299	14377	31441	23000
Unabhängige Reflexe	4178	5603	5943	3425
Beobachtete Reflexe	2768	2735	1715	1492
R1 (alle / beob.)	0,069 / 0,041	0,129 / 0,069	0,199 / 0,054	0,052 / 0,035
wR2 (alle / beob.)	0,112 / 0,102	0,222 / 0,183	0,134 / 0,101	0,092 / 0,083
GooF (alle)	0,937	0,916	0,704	1,008

Tab. 6: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für **(22)**, **(23)**, **(24a)** und **(25a)**.

Verbindung	[Cu(2-SK-MeOx-Hz)(py)] (22)	[Cu(L ^{5b})(py)] (23)	[Cu ₃ (2-SA-Ox-Hz) ₂ (H ₂ O) ₂ (DMSO) ₂] (24a)	[Cu(L ^{5a})(DMSO)] (25a)
Summenformel	[C ₁₆ H ₁₅ CuN ₃ O ₄]	[C ₁₅ H ₁₂ CuN ₄ O ₂]	[C ₂₂ H ₂₇ Cu ₃ N ₄ O ₁₂ S ₂]	[C ₁₃ H ₁₅ CuN ₃ O ₃ S]
Molmasse [g/mol]	454,97	343,83	794,24	356,89
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c	C2 ₁ /c
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	8,732(1)	7,148(5)	8,613(1)	7,822(1)
	17,532(2)	9,200(6)	8,207(2)	9,229(1)
	10,629(2)	10,768(1)	19,927(1)	20,848(1)
	90	79,962(5)	90	90
Gitterkonstanten α, β, γ [°]	107,463(1)	85,604(5)	99,109(4)	100,657(3)
	90	89,525(5)	90	90
Volumen [Å ³]	1552,18(6)	695,16(1)	1390,75(9)	1479,02(9)
Z	4	2	2	4
Kristallfarbe	grün	violette	grün	grün
Messtemperatur [K]	293	293	293	293
Messbereich 2 Θ	2,3 – 27,3	1,9 – 29,2	2,1 – 26,8	2,0 – 26,3
h _{min} / max	-9 / 11	-9 / 8	-10 / 10	-9 / 9
Indexbereich k _{min} / max	-22 / 22	-12 / 12	-10 / 10	-11 / 10
l _{min} / max	-13 / 13	-14 / 14	-24 / 25	-26 / 26
F(000)	772,0	350,0	802,0	732,0
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,433	1,583	2,494	1,630
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻³]	1,61	1,64	1,89	1,60
Gemessene Reflexe	14419	13174	14488	21579
Unabhängige Reflexe	3439	3736	2943	3131
Beobachtete Reflexe	2472	3430	1597	2753
R1 (alle / beob.)	0,047 / 0,029	0,039 / 0,036	0,108 / 0,051	0,035 / 0,030
wR2 (alle / beob.)	0,085 / 0,078	0,102 / 0,100	0,153 / 0,125	0,082 / 0,078
GooF (alle)	1,013	1,095	0,922	1,052

Tab. 7: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für **(26)**, **(27)**, **(28)** und **(30)**.

Verbindung	[Cu(2-AP-Ac-Hz) (H ₂ O)(Cl)]Cl (26)	[Cu ₃ (tzpy) ₂ (H ₂ O) ₂ Cl ₆] (27)	[Cu(HL ^{6a})Cl ₂] (28)	[[Cu(HL ^{6a})Br ₂] (28)
Summenformel	[C ₉ H ₁₃ Cl ₂ CuN ₃ O ₂]	[C ₁₄ H ₁₈ Cl ₆ Cu ₃ N ₆ O ₂]	[C ₁₀ H ₁₀ Cl ₂ CuN ₄ O]	[C ₁₀ H ₁₀ Br ₂ CuN ₄ O]
Molmasse [g/mol]	329,67	705,69	336,66	425,57
Kristallsystem	Monoklin	Triklin	Tetragonal	Tetragonal
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	Pnma	P212121
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	8,386(1)	7,152(2)	12,952(2)	7,995(2)
	8,357(1)	9,050(3)	7,721(1)	13,197(2)
	19,229(3)	9,429(3))	12,952(2)	13,197(2)
	90	80,350(2)	90	90
Gitterkonstanten α,β,γ [°]	90,390(1)	83,430(2)	90	90
	90	68,650(2)	90	90
Volumen [Å ³]	1347,59(3)	559,42(5)	1295,28(3)	1392,26(4)
Z	4	1	4	4
Kristallfarbe	grün	grün	grün	gelb
Messtemperatur [K]	293	293	293	293
Messbereich 2 Θ	2,1 – 29,6	2,2 – 27,3	2,2 – 29,3	2,2 – 27,2
h _{min} / max	-11 / 11	-9 / 9	-17 / 17	-10 / 10
Indebereich k _{min} / max	-11 / 11	-11 / 11	-10 / 10	-16 / 15
l _{min} / max	-26 / 26	-12 / 11	-17 / 17	-16 / 16
F(000)	668,0	349,0	676,0	820,0
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2,010	3,568	2,090	7,301
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻¹]	1,62	2,09	1,73	2,03
Gemessene Reflexe	23920	7138	23670	21718
Unabhängige Reflexe	3794	2463	1872	3075
Beobachtete Reflexe	2116	1328	906	1451
R1 (alle / beob.)	0,126 / 0,064	0,096 / 0,040	0,123 / 0,057	0,136 / 0,055
wR2 (alle / beob.)	0,173 / 0,139	0,095 / 0,079	0,182 / 0,145	0,134 / 0,107
GooF (alle)	1,057	0,827	1,023	0,879

Tab. 8: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für **(31)**, **(32)**, **(33)** und **(35)**.

Verbindung	[Cu(L ^{6a})Br] (31)	[Cu(HL ^{6a})I] (32)	[Cu(L ^{6a}) ₂] (33)	[Cu(L ^{4a})I] (35)
Summenformel	[C ₁₀ H ₉ BrCuN ₄ O]	[C ₁₀ H ₁₀ CuN ₄ O]	[C ₂₀ H ₁₈ CuN ₈ O ₂]	[C ₈ H ₉ CuIN ₄ S]
Molmasse [g/mol]	344,65	392,66	465,96	383,70
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	Cc	P $\bar{1}$
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	9,278(1)	10,144(2)	20,537(3)	7,535(2)
	15,495(2)	15,969(2)	11,778(1)	9,228(2)
	8,365(1)	7,762(1)	8,678(1)	9,228(2)
Gitterkonstanten α,β,γ [°]	90	90	90	69,925(2)
	95,499(1)	100,750(2)	101,04(2)	85,911(2)
	90	90	90	69,653(2)
Volumen [Å ³]	1197,13(1)	1235,3(3)	2060,2(4)	564,2(2)
Z	4	4	4	2
Kristallfarbe	grün	grün	grün	schwarz
Messtemperatur [K]	293	293	293	293
Messbereich 2 Θ	2,2 – 27,3	2,4 – 28,2	2,9 – 28,1	2,4 – 30,6
h_{\min} / \max	-11 / 11	-13 / 13	-27 / 27	-10 / 10
Indexbereich k_{\min} / \max	-19 / 19	-20 / 20	-15 / 15	-12 / 12
l_{\min} / \max	-10 / 10	-10 / 10	-11 / 11	-13 / 13
F(000)	676,0	752,0	956	366,0
Absorptionskorrektur	keine	keine	keine	keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	5,149	4,256	1,096	4,827
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻³]	1,91	2,11	1,50	2,26
Gemessene Reflexe	18178	21423	9720	8151
Unabhängige Reflexe	2654	2968	4691	3213
Beobachtete Reflexe	1631	1104	3078	1903
R1 (alle / beob.)	0,096 / 0,051	0,155 / 0,042	0,071 / 0,035	0,111 / 0,055
wR2 (alle / beob.)	0,150 / 0,132	0,095 / 0,073	0,072 / 0,064	0,138 / 0,115
GooF (alle)	0,937	0,731	0,866	1,018

Tab. 9: Zusammenfassung der Kristallstruktur- und Verfeinerungsdaten für **(36)**, **(37)** und **(38)**.

Verbindung	[Cu(L ^{6a})(AcO)] (36)	[Cu(L ^{6a})(SCN)] (37)	[Cu(L ^{6a})(N ₃)] (38)
Summenformel	[C ₁₂ H ₁₂ CuN ₄ O ₃]	[C ₁₁ H ₉ CuN ₅ OS]	[C ₁₀ H ₉ CuN ₇ O]
Molmasse [g/mol]	323,79	322,83	306,77
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
Gitterkonstanten a,b,c [Å]	9,1411(2)	12,4682(2)	8,9789(1)
	9,3403(2)	7,8310(7)	17,991(3)
	9,5397(2)	13,434(2)	7,7092(8)
Gitterkonstanten α,β,γ [°]	68,89(2)	90	90
	75,44(2)	100,69(2)	98,66(1)
	61,697(2)	90	90
Volumen [Å ³]	665,8(3)	1288,9(3)	1231.1(3)
Z	2	4	4
Kristallfarbe	grün	grün	grün
Messtemperatur [K]	293	293	293
Messbereich 2 Θ	2,5 – 28,2	2,5 – 28,2	2,6 – 28,2
h_{\min} / \max	-11 / 11	-16 / 15	-11 / 11
Indexbereich k_{\min} / \max	-12 / 12	-9 / 9	-23 / 23
l_{\min} / \max	-12 / 12	-17 / 17	-9 / 9
F(000)	330,0	652,0	620
Absorptionskorrektur	keine	keine	Keine
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1,653	1,854	1,777
Dichte (errechnet) [g/cm ⁻¹]	1,615	1,664	1,655
Gemessene Reflexe	8061	11931	17768
Unabhängige Reflexe	2984	3052	2800
Beobachtete Reflexe	1438	2139	1063
R1 (alle / beob.)	0,115 / 0,045	0,060 / 0,038	0,150 / 0,042
wR2 (alle / beob.)	0,100 / 0,087	0,095 / 0,088	0,086 / 0,066
GooF (alle)	0,761	0,926	0,741

Tab. 10: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(1)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,77392(7)	0,24170(6)	0,09572(5)	0,0336(2)
Cu2	0,86254(7)	0,25485(6)	0,37527(5)	0,0334(2)
Cl1	0,73230(9)	35429(1)	-0,01517(3)	0,0429(4)
Cl2	0,99622(9)	0,30708(3)	0,18975(3)	0,0481(5)
Cl3	0,64627(8)	0,31764(3)	0,27297(3)	0,0517(5)
Cl4	0,89403(8)	0,37521(1)	0,47815(3)	0,0430(4)
N1	0,5675(5)	0,1750(3)	0,0345(4)	0,0290(2)
N2	0,7688(5)	0,1450(4)	0,1943(4)	0,0306(2)
N3	0,8758(5)	0,1480(3)	0,2858(4)	0,0325(3)
N4	1,0715(5)	0,1959(3)	0,4429(4)	0,0304(2)
C1	0,4708(7)	0,1897(4)	-0,0522(5)	0,0386(6)
C2	0,3297(7)	0,1427(5)	-0,0873(5)	0,0414(7)
C3	0,2872(7)	0,0786(5)	-0,0311(5)	0,0414(8)
C4	0,3868(7)	0,0627(4)	0,0573(5)	0,0370(6)
C5	0,5240(6)	0,1103(4)	0,0875(5)	0,0309(5)
C6	0,6414(7)	0,0981(4)	0,1825(4)	0,0308(4)
C7	0,6107(7)	0,0385(5)	0,2550(5)	0,052(2)
C8	1,0085(7)	0,1076(4)	0,3008(4)	0,0329(5)
C9	1,0528(8)	0,0479(5)	0,2331(5)	0,055(2)
C10	1,1173(6)	0,1268(4)	0,3952(4)	0,0319(5)
C11	1,2545(7)	0,0783(5)	0,4344(5)	0,0470(9)
C12	1,3479(7)	0,1004(5)	0,5243(5)	0,048(2)
C13	1,3010(7)	0,1681(5)	0,5716(5)	0,0466(9)
C14	1,1621(6)	0,2148(4)	0,5285(4)	0,0351(6)

Tab. 11: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(1)**.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu1	0,0294(4)	0,0370(5)	0,0308(5)	-0,0038(4)	0,0047(3)	0,0022(4)
Cu2	0,0266(4)	0,0402(5)	0,0287(5)	0,0023(4)	0,0025(3)	-0,0031(4)
Cl1	0,0485(1)	0,0381(9)	0,0436(1)	0,0044(7)	0,0169(8)	0,0073(8)
Cl2	0,0413(1)	0,0564(1)	0,0416(1)	-0,0154(8)	0,0063(8)	-0,0054(9)
Cl3	0,0390(1)	0,0667(1)	0,0401(1)	0,0202(8)	0,0000(8)	0,0005(9)
Cl4	0,0370(9)	0,0416(1)	0,0476(1)	-0,0010(7)	0,0098(7)	-0,0128(8)
N1	0,024(3)	0,037(3)	0,025(3)	0,001(2)	0,006(2)	-0,004(2)
N2	0,027(3)	0,040(3)	0,022(3)	-0,002(2)	0,003(2)	-0,003(2)
N3	0,026(3)	0,039(3)	0,029(3)	-0,002(2)	0,003(2)	0,008(2)
N4	0,026(3)	0,038(3)	0,025(3)	0,000(2)	0,006(2)	0,000(2)
C1	0,029(3)	0,047(4)	0,038(4)	0,002(3)	0,009(3)	-0,003(3)
C2	0,033(3)	0,050(4)	0,032(4)	0,004(3)	-0,002(3)	-0,001(3)
C3	0,023(3)	0,049(4)	0,045(5)	0,000(3)	0,002(3)	-0,017(4)
C4	0,033(3)	0,043(4)	0,035(4)	-0,014(3)	0,011(3)	-0,014(3)
C5	0,029(3)	0,032(3)	0,036(4)	0,000(3)	0,016(3)	-0,012(3)
C6	0,040(4)	0,029(3)	0,022(4)	-0,007(3)	0,009(3)	-0,002(3)
C7	0,053(4)	0,056(5)	0,043(5)	-0,023(3)	0,009(3)	0,003(4)

Fortsetzung Tab. 11: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(1)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
C8	0,036(3)	0,034(3)	0,027(4)	-0,001(3)	0,007(3)	0,000(3)
C9	0,052(4)	0,058(5)	0,047(5)	0,012(4)	0,006(3)	-0,004(4)
C10	0,028(3)	0,035(4)	0,029(4)	-0,001(3)	0,004(3)	0,009(3)
C11	0,041(4)	0,050(4)	0,048(5)	0,013(3)	0,012(3)	0,008(3)
C12	0,029(3)	0,061(5)	0,045(5)	0,008(3)	-0,003(3)	0,014(4)
C13	0,036(4)	0,059(5)	0,034(5)	-0,007(3)	-0,004(3)	0,003(4)
C14	0,023(3)	0,046(4)	0,028(4)	-0,005(3)	-0,003(2)	0,001(3)

Tab. 12: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(2)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,49981(1)	0,25410(8)	0,13411(6)	0,0418(3)
Cu2	0,68157(1)	0,24199(8)	0,40491(7)	0,0443(3)
Br1	0,42919(1)	0,38121(7)	0,03142(6)	0,0521(3)
Br2	0,37532(1)	0,31923(8)	0,23783(6)	0,0629(3)
Br3	0,82191(1)	0,30939(8)	0,31050(6)	0,0582(3)
Br4	0,75394(1)	0,35972(7)	0,51753(6)	0,0540(3)
N1	0,6387(8)	0,1941(5)	0,0689(4)	0,0390(2)
N2	0,5984(8)	0,1502(5)	0,2210(4)	0,0433(2)
N3	0,5811(8)	0,1466(5)	0,3098(4)	0,0399(2)
N4	0,5394(8)	0,1739(5)	0,4641(4)	0,0424(2)
C1	0,6446(1)	0,2139(7)	-0,0154(6)	0,051(2)
C2	0,7389(1)	0,1668(8)	-0,0556(6)	0,056(3)
C3	0,8310(1)	0,1006(7)	-0,0099(6)	0,058(3)
C4	0,8277(1)	0,0791(7)	0,0778(6)	0,056(2)
C5	0,7299(1)	0,1273(6)	0,1148(5)	0,0421(2)
C6	0,7123(1)	0,1083(6)	0,2066(5)	0,0434(2)
C7	0,8220(1)	0,0484(7)	0,2723(7)	0,064(3)
C8	0,4683(1)	0,0991(6)	0,3216(6)	0,044(2)
C9	0,3685(1)	0,0415(7)	0,2501(7)	0,064(3)
C10	0,4467(9)	0,1121(6)	0,4122(5)	0,0403(2)
C11	0,3394(1)	0,0641(7)	0,4413(6)	0,050(2)
C12	0,3293(1)	0,0798(8)	0,5285(6)	0,060(3)
C13	0,4266(1)	0,1410(7)	0,5832(6)	0,053(2)
C14	0,5318(1)	0,1882(7)	0,5508(6)	0,051(2)

Tab. 13: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für (2).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0444(6)	0,0547(6)	0,0313(5)	0,0052(5)	0,0187(4)	0,0046(4)
Cu2	0,0481(6)	0,0548(6)	0,0338(5)	-0,0055(5)	0,0181(4)	-0,0034(5)
Br1	0,0545(6)	0,0553(5)	0,0506(5)	0,0051(4)	0,0214(4)	0,0132(4)
Br2	0,0703(7)	0,0847(7)	0,0414(5)	0,0257(6)	0,0286(5)	0,0032(5)
Br3	0,0613(6)	0,0735(7)	0,0433(5)	-0,0162(5)	0,0207(4)	0,0047(4)
Br4	0,0590(6)	0,0555(5)	0,0467(5)	0,0026(5)	0,0134(4)	-0,0087(4)
N1	0,043(4)	0,049(4)	0,027(3)	-0,004(3)	0,013(3)	-0,002(3)
N2	0,050(4)	0,058(4)	0,023(3)	-0,009(4)	0,014(3)	-0,004(3)
N3	0,046(4)	0,051(4)	0,023(3)	0,000(3)	0,011(3)	0,004(3)
N4	0,040(4)	0,060(4)	0,028(3)	0,000(3)	0,012(3)	0,010(3)
C1	0,056(6)	0,072(6)	0,036(4)	0,001(5)	0,029(4)	0,000(4)
C2	0,053(6)	0,084(7)	0,040(5)	-0,013(5)	0,026(4)	-0,008(5)
C3	0,064(6)	0,069(6)	0,049(5)	0,007(5)	0,029(5)	-0,015(5)
C4	0,053(6)	0,072(6)	0,048(5)	0,011(5)	0,024(4)	-0,003(5)
C5	0,043(4)	0,056(5)	0,030(4)	0,003(4)	0,014(3)	-0,006(4)
C6	0,053(5)	0,049(5)	0,031(4)	0,004(4)	0,018(4)	0,002(4)
C7	0,088(8)	0,057(6)	0,047(5)	0,016(6)	0,017(5)	0,007(5)
C8	0,046(5)	0,051(5)	0,035(4)	-0,002(4)	0,010(4)	0,009(4)
C9	0,082(8)	0,064(6)	0,045(5)	-0,028(6)	0,017(5)	0,002(5)
C10	0,037(4)	0,051(5)	0,032(4)	0,008(4)	0,009(3)	0,014(4)
C11	0,042(5)	0,069(6)	0,041(4)	-0,005(5)	0,015(4)	0,014(4)
C12	0,054(6)	0,085(7)	0,051(5)	0,022(6)	0,030(5)	0,031(6)
C13	0,053(5)	0,079(7)	0,031(4)	0,017(5)	0,018(4)	0,013(4)
C14	0,053(5)	0,074(6)	0,031(4)	0,008(5)	0,023(4)	0,001(4)

Tab. 14: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für (3).

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,7575(3)	0,1391(2)	0,9292(2)	0,0316(4)
Cl1	0,7987(4)	0,3749(3)	0,9618(1)	0,0450(8)
Cl2	0,7965(4)	-0,0389(3)	1,1869(3)	0,0322(6)
N1	0,7443(2)	0,2598(8)	0,6931(8)	0,0272(1)
N2	0,7144(2)	-0,0562(8)	0,8774(9)	0,0295(9)
N3	0,6683(8)	-0,2087(8)	0,9947(8)	0,0382(2)
C1	0,7597(5)	0,4213(9)	0,6057(1)	0,0387(6)
C2	0,7698(5)	0,4892(2)	0,4357(1)	0,0418(9)
C3	0,7714(5)	0,3802(1)	0,3599(1)	0,0407(6)
C4	0,7536(5)	0,2104(1)	0,4501(9)	0,0342(5)
C5	0,7398(4)	0,1492(9)	0,6190(9)	0,0262(2)
C6	0,7178(4)	-0,0257(9)	0,7270(9)	0,0287(3)
C7	0,6936(4)	-0,1600(1)	0,6699(9)	0,0338(3)

Tab. 15: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(3)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0513(9)	0,0275(6)	0,0213(6)	-0,0125(6)	-0,0110(6)	-0,0079(5)
Cl1	0,0745(2)	0,0334(3)	0,0362(4)	-0,0132(4)	-0,0165(5)	-0,0152(1)
Cl2	0,0411(7)	0,0347(3)	0,0219(2)	-0,0080(2)	-0,0081(2)	-0,0089(1)
N1	0,0350(2)	0,0200(9)	0,0310(5)	-0,0082(1)	-0,0134(9)	-0,0066(6)
N2	0,0374(2)	0,0223(6)	0,0315(2)	-0,0101(7)	-0,0091(9)	-0,0078(3)
N3	0,0751(5)	0,0189(8)	0,0199(1)	-0,0171(1)	-0,0146(9)	0,0029(3)
C1	0,0582(4)	0,0165(3)	0,0410(5)	-0,0106(8)	-0,0133(1)	-0,0047(1)
C2	0,0578(9)	0,0390(7)	0,0275(4)	-0,0077(6)	-0,0142(3)	-0,0070(7)
C3	0,0631(7)	0,0368(1)	0,0166(5)	-0,0221(3)	-0,0073(8)	0,0044(9)
C4	0,0530(9)	0,0377(3)	0,0174(4)	-0,0076(5)	-0,0077(2)	-0,0147(1)
C5	0,0307(9)	0,0234(4)	0,0233(5)	-0,0099(2)	0,0001(1)	-0,0076(8)
C6	0,0419(5)	0,0266(5)	0,0222(6)	-0,0116(5)	-0,0026(3)	-0,0123(7)
C7	0,0401(4)	0,0317(7)	0,0343(9)	-0,0073(6)	-0,0084(6)	-0,0148(1)

Tab. 16: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(4)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,0948(3)	0,3639(1)	0,5002(1)	0,0448(3)
Br1	-0,0316(1)	0,2226(1)	0,4668(1)	0,0505(2)
Br2	0,1645(1)	0,3990(1)	0,3707(1)	0,0514(2)
N1	0,0764(8)	0,3476(4)	0,6127(3)	0,0393(2)
N2	0,1945(9)	0,4810(4)	0,5380(4)	0,0477(4)
N3	0,2223(2)	0,5524(5)	0,4915(4)	0,0665(1)
C1	0,0052(1)	0,2787(5)	0,6486(5)	0,0494(7)
C2	0,0132(4)	0,2713(6)	0,7265(6)	0,06418(3)
C3	0,0927(3)	0,3346(7)	0,7678(5)	0,0657(4)
C4	0,1629(2)	0,4074(6)	0,7311(5)	0,0560(9)
C5	0,1547(9)	0,4128(5)	0,6528(4)	0,0436(5)
C6	0,2207(9)	0,4878(5)	0,6096(4)	0,0444(5)
C7	0,3049(3)	0,5673(6)	0,6447(5)	0,0633(3)

Tab. 17: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(4)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0577(6)	0,0338(4)	0,0428(5)	-0,0056(4)	-0,0009(4)	0,0009(3)
Br1	0,0526(4)	0,0407(3)	0,0581(5)	-0,0064(3)	0,0010(4)	-0,0072(3)
Br2	0,0607(5)	0,0479(4)	0,0456(4)	0,0036(3)	0,0040(3)	0,0019(3)
N1	0,042(3)	0,036(2)	0,039(3)	0,004(2)	0,003(2)	0,004(2)
N2	0,059(4)	0,030(2)	0,054(3)	-0,003(2)	0,000(3)	-0,003(2)
N3	0,092(6)	0,040(3)	0,067(4)	-0,024(4)	-0,009(4)	0,015(3)
C1	0,055(4)	0,038(3)	0,055(4)	-0,002(3)	0,008(3)	0,008(3)
C2	0,071(6)	0,054(4)	0,068(6)	0,003(4)	0,011(5)	0,014(4)
C3	0,070(6)	0,076(6)	0,052(5)	0,013(5)	0,005(4)	0,015(4)
C4	0,060(5)	0,058(4)	0,050(4)	0,005(4)	-0,004(4)	-0,004(3)
C5	0,046(4)	0,041(3)	0,044(3)	0,006(3)	0,002(3)	-0,001(3)
C6	0,044(4)	0,040(3)	0,049(4)	0,002(3)	-0,005(3)	-0,003(3)
C7	0,073(6)	0,053(4)	0,064(5)	-0,019(4)	-0,005(4)	-0,009(4)

Tab. 18: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(5)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,74866(9)	0,25625(6)	0,20503(6)	0,02976(2)
N1	0,7331(5)	0,2244(4)	0,4079(4)	0,0287(8)
N2	0,7685(6)	0,0249(4)	0,2246(4)	0,0324(8)
N3	0,7888(8)	-0,0616(5)	0,1150(5)	0,0574(1)
S1	1,24752(2)	0,33290(1)	0,13996(1)	0,0286(3)
O1	1,1162(5)	0,2207(4)	0,1633(4)	0,0389(8)
O2	1,1272(4)	0,4949(4)	0,1525(3)	0,0356(7)
O3	1,3698(4)	0,3213(4)	-0,0043(3)	0,0350(7)
O4	1,3796(5)	0,3048(4)	0,2378(3)	0,0399(8)
O1W	0,7497(5)	0,4816(3)	0,2031(3)	0,0320(7)
O2W	0,7453(4)	0,2634(4)	0,0054(3)	0,0329(7)
C1	0,7180(7)	0,3332(5)	0,4963(5)	0,0341(1)
C2	0,7097(8)	0,2990(6)	0,6372(5)	0,0428(1)
C3	0,7223(8)	0,1454(7)	0,6850(5)	0,0468(1)
C4	0,7373(7)	0,0315(6)	0,5945(5)	0,0399(1)
C5	0,7430(6)	0,0726(5)	0,4554(5)	0,0291(9)
C6	0,7618(6)	-0,0390(5)	0,3486(5)	0,0308(9)
C7	0,7748(8)	-0,2103(6)	0,3811(6)	0,0436(1)

Tab. 19: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(5)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0352(3)	0,0287(3)	0,0266(3)	-0,0080(2)	-0,0081(2)	0,0004(2)
N1	0,0298(2)	0,0304(2)	0,028(2)	-0,0088(5)	-0,0078(5)	-0,0003(5)
N2	0,036(2)	0,0293(2)	0,034(2)	-0,0090(2)	-0,0083(6)	-0,0051(2)
N3	0,093(4)	0,043(3)	0,041(3)	-0,018(3)	-0,015(3)	-0,015(2)
S1	0,0265(6)	0,0326(6)	0,0290(6)	-0,0098(4)	-0,0097(4)	0,0050(5)
O1	0,0326(2)	0,0331(7)	0,053(2)	-0,0111(4)	-0,0112(2)	0,0034(2)
O2	0,0304(2)	0,0341(6)	0,0440(2)	-0,0110(3)	-0,0072(4)	-0,0008(4)
O3	0,0310(2)	0,0435(2)	0,0285(7)	-0,0049(4)	-0,0074(3)	0,0049(4)
O4	0,0370(2)	0,057(2)	0,0296(2)	-0,0133(6)	-0,0158(4)	0,0079(5)
O1W	0,0365(2)	0,0278(2)	0,0318(2)	-0,0064(3)	-0,0084(4)	0,0006(3)
O2W	0,0348(2)	0,0381(2)	0,0265(6)	-0,0071(3)	-0,0080(3)	-0,0010(3)
C1	0,038(2)	0,033(2)	0,034(3)	-0,0091(2)	-0,0084(2)	-0,0044(2)
C2	0,047(3)	0,053(3)	0,033(3)	-0,013(2)	-0,014(2)	-0,008(2)
C3	0,053(3)	0,061(3)	0,028(3)	-0,013(3)	-0,014(2)	0,004(2)
C4	0,040(3)	0,041(3)	0,040(3)	-0,009(2)	-0,013(2)	0,007(2)
C5	0,0244(2)	0,033(2)	0,030(2)	-0,0083(2)	-0,0083(2)	0,0063(2)
C6	0,027(2)	0,027(2)	0,038(3)	-0,0070(2)	-0,0075(2)	0,0025(2)
C7	0,038(3)	0,033(3)	0,061(4)	-0,009(2)	-0,011(2)	0,000(2)

Tab. 20: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(6)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,74849(6)	0,35099(6)	0,12230(5)	0,03258(2)
N1	0,6735(4)	0,2150(4)	0,3462(3)	0,0314(6)
N2	0,5035(4)	0,5547(4)	0,1519(4)	0,0300(6)
N3	0,4311(4)	0,7213(5)	0,0230(4)	0,0372(7)
O1	0,9916(4)	0,1541(4)	0,1060(3)	0,0397(6)
O2	0,8272(3)	0,5114(4)	-0,0822(3)	0,0329(5)
O3	1,2625(4)	0,1214(5)	-0,0440(4)	0,0531(8)
O4	1,0874(4)	0,5017(4)	-0,2453(3)	0,0433(7)
C1	0,7775(6)	0,0392(6)	0,4399(5)	0,0386(8)
C2	0,7241(6)	-0,0378(6)	0,6006(5)	0,0444(9)
C3	0,5584(7)	0,0726(7)	0,6627(5)	0,0454(1)
C4	0,4495(6)	0,2541(6)	0,5641(4)	0,0392(8)
C5	0,5123(5)	0,3224(5)	0,4055(4)	0,0309(7)
C6	0,4114(5)	0,5163(5)	0,2887(4)	0,0301(7)
C7	0,2217(5)	0,6449(6)	0,3340(5)	0,0408(9)
C8	1,0972(5)	0,2155(5)	-0,0141(5)	0,0343(7)
C9	1,0008(5)	0,4274(5)	-0,1266(4)	0,0317(7)

Tab. 21: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(6)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0269(2)	0,0278(2)	0,0277(2)	-0,00682(2)	0,00393(5)	-0,00452(2)
N1	0,0296(4)	0,0306(2)	0,0244(3)	-0,0113(2)	0,0030(1)	-0,0053(1)
N2	0,0258(3)	0,0253(4)	0,0317(4)	-0,0084(1)	0,0002(1)	-0,0076(1)
N3	0,0295(4)	0,0278(2)	0,0354(2)	-0,0055(2)	-0,0020(2)	-0,0018(2)
O1	0,0314(3)	0,0312(4)	0,0368(4)	-0,0072(1)	0,0040(1)	-0,0046(1)
O2	0,0267(1)	0,0304(3)	0,0288(2)	-0,0086(1)	0,0030(9)	-0,0056(1)
O3	0,0348(2)	0,0396(2)	0,060(2)	-0,0067(3)	0,0130(3)	-0,0141(4)
O4	0,0383(4)	0,0436(2)	0,0366(4)	-0,0175(3)	0,0089(1)	-0,0099(2)
C1	0,0359(2)	0,0296(2)	0,0369(2)	-0,0109(6)	0,0012(4)	-0,0052(2)
C2	0,051(2)	0,0318(2)	0,036(2)	-0,0160(2)	-0,0024(2)	-0,0001(2)
C3	0,054(2)	0,047(2)	0,0295(2)	-0,025(2)	0,0039(2)	-0,0072(2)
C4	0,0375(2)	0,047(2)	0,0303(2)	-0,0197(2)	0,0094(4)	-0,0150(6)
C5	0,0294(2)	0,0350(2)	0,0263(2)	-0,0139(4)	0,0024(2)	-0,0108(3)
C6	0,0256(5)	0,0306(2)	0,0330(2)	-0,0111(4)	0,0016(2)	-0,0128(4)
C7	0,0293(2)	0,046(2)	0,043(2)	-0,0072(2)	0,0014(4)	-0,0226(2)
C8	0,0269(6)	0,0321(2)	0,0373(2)	-0,0078(4)	0,0048(3)	-0,0151(2)
C9	0,0301(6)	0,0355(2)	0,0287(6)	-0,0153(2)	0,0048(2)	0,0124(4)

Tab. 22: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(7)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,54945(5)	0,15262(9)	0,11944(4)	0,04250(2)
N1	0,7246(3)	0,0644(5)	0,1698(3)	0,0412(1)
N2	0,6184(3)	0,1634(6)	0,0166(2)	0,0393(1)
N3	0,5420(3)	0,1888(6)	-0,0645(2)	0,0529(2)
N4	0,3940(4)	0,2677(6)	0,0596(3)	0,0509(2)
N5	0,4914(4)	0,1073(6)	0,2213(3)	0,0532(2)
S1	0,32699(2)	0,0192(2)	0,32206(9)	0,0515(4)
S2	0,14751(2)	0,3849(2)	-0,00579(1)	0,0685(5)
C1	0,7718(5)	0,0196(7)	0,2499(4)	0,0562(5)
C2	0,8992(6)	-0,0073(9)	0,2826(4)	0,0752(2)
C3	0,9757(5)	0,0122(1)	0,2293(5)	0,086(2)
C4	0,9273(5)	0,0561(8)	0,1445(4)	0,0714(2)
C5	0,7986(4)	0,0822(6)	0,1147(3)	0,0390(1)
C6	0,7355(4)	0,1263(7)	0,0274(3)	0,0417(1)
C7	0,8020(4)	0,1266(8)	-0,0444(3)	0,0587(5)
C8	0,2918(4)	0,3179(7)	0,0329(3)	0,0405(2)
C9	0,4219(4)	0,0687(7)	0,2622(3)	0,0398(2)

Tab. 23: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(7)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0313(3)	0,0578(4)	0,0401(3)	0,0088(3)	0,0120(2)	0,0056(4)
N1	0,040(2)	0,044(3)	0,038(3)	0,0021(2)	0,006(2)	-0,002(2)
N2	0,0294(2)	0,041(2)	0,047(3)	0,007(2)	0,0073(2)	0,002(2)
N3	0,048(2)	0,075(4)	0,039(3)	0,013(2)	0,015(2)	0,011(3)
N4	0,033(2)	0,062(3)	0,059(3)	0,006(2)	0,014(2)	0,004(2)
N5	0,050(2)	0,063(3)	0,050(3)	-0,003(2)	0,017(2)	0,004(3)
S1	0,0419(7)	0,0570(1)	0,0602(9)	-0,0082(7)	0,0215(7)	0,0028(8)
S2	0,0354(7)	0,0724(2)	0,0918(2)	0,0155(7)	0,0052(7)	-0,0022(1)
C1	0,049(3)	0,057(4)	0,057(4)	0,010(3)	0,002(3)	-0,004(3)
C2	0,066(4)	0,087(5)	0,058(4)	0,017(4)	-0,012(4)	-0,001(4)
C3	0,040(3)	0,105(6)	0,093(6)	0,014(4)	-0,019(4)	-0,019(5)
C4	0,033(3)	0,093(5)	0,084(5)	0,005(3)	0,007(3)	-0,026(4)
C5	0,025(2)	0,036(3)	0,054(3)	-0,001(2)	0,006(2)	-0,015(3)
C6	0,038(3)	0,042(3)	0,051(3)	-0,005(2)	0,020(2)	-0,011(3)
C7	0,053(3)	0,057(4)	0,078(4)	-0,009(3)	0,038(3)	-0,015(3)
C8	0,040(3)	0,041(3)	0,042(3)	-0,003(3)	0,012(2)	-0,006(3)
C9	0,040(3)	0,037(3)	0,038(3)	-0,001(2)	0,001(2)	-0,009(2)

Tab. 24: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(8)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,69822(5)	0,19523(3)	-0,01559(2)	0,04413(1)
N1	0,7335(3)	0,10482(2)	0,08844(1)	0,0409(4)
N2	0,7175(3)	0,1733(2)	0,16056(1)	0,0437(5)
N3	0,6590(4)	0,3519(2)	0,22323(1)	0,0508(5)
S1	0,68407(1)	0,36383(6)	0,06120(4)	0,05128(2)
O1	0,7109(3)	0,05652(2)	-0,08097(1)	0,0534(5)
O2	0,6660(3)	0,28209(2)	-0,12203(1)	0,0587(5)
O3	0,5353(3)	0,42144(2)	-0,20525(1)	0,0614(5)
C1	0,7527(4)	-0,0527(2)	-0,05644(2)	0,0448(5)
C2	0,7597(4)	-0,1418(3)	-0,11833(2)	0,0546(7)
C3	0,8016(4)	-0,2596(3)	-0,09986(2)	0,0603(7)
C4	0,8391(5)	-0,2949(3)	-0,0181(2)	0,0633(8)
C5	0,8349(4)	-0,2110(3)	0,0437(2)	0,0555(7)
C6	0,7920(4)	-0,0882(2)	0,02806(2)	0,0450(5)
C7	0,7889(4)	-0,0063(2)	0,09853(2)	0,0446(5)
C8	0,8509(5)	-0,0525(3)	0,18395(2)	0,0651(8)
C9	0,6859(4)	0,2918(2)	0,15460(1)	0,0424(5)
C10	0,5641(5)	0,3739(3)	-0,13633(2)	0,0564(7)

Tab. 25: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(8)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0598(2)	0,04641(2)	0,02638(5)	0,00821(4)	0,00427(2)	00256(1)
N1	0,0483(1)	0,0455(1)	0,0291(9)	0,0028(9)	0,0053(8)	0,0009(8)
N2	0,0586(3)	0,0462(2)	0,0268(9)	0,0024(9)	0,0063(9)	0,0030(8)
N3	0,0776(5)	0,0455(1)	0,0296(9)	0,0054(1)	0,0051(9)	0,0001(8)
S1	0,0781(5)	0,0459(4)	0,0306(3)	0,0073(3)	0,0089(3)	0,0041(2)
O1	0,0741(2)	0,0511(1)	0,0345(8)	0,0086(9)	-0,0009(8)	-0,0011(7)
O2	0,0925(5)	0,0557(1)	0,0285(8)	0,0233(1)	0,0075(9)	0,0038(7)
O3	0,0976(5)	0,0562(1)	0,0311(8)	0,0223(1)	0,0092(9)	0,0070(8)
C1	0,0434(3)	0,0488(4)	0,0421(2)	0,0004(1)	0,0021(1)	-0,0036(1)
C2	0,0560(2)	0,0592(7)	0,0481(4)	0,0010(3)	-0,0003(2)	-0,0103(2)
C3	0,0619(2)	0,0543(2)	0,0647(2)	-0,0009(4)	0,0038(4)	-0,0177(4)
C4	0,0672(2)	0,0461(5)	0,077(2)	0,0047(3)	0,0084(2)	-0,0054(4)
C5	0,0611(6)	0,0499(5)	0,0560(2)	0,0073(2)	0,0071(3)	0,0047(2)
C6	0,0450(3)	0,0470(4)	0,0432(2)	0,0023(1)	0,0047(1)	0,0003(1)
C7	0,0482(3)	0,0491(4)	0,0370(1)	0,0052(1)	0,0073(1)	0,0048(1)
C8	0,093(2)	0,0611(2)	0,0412(4)	0,0231(2)	0,0049(4)	0,0089(2)
C9	0,0478(3)	0,0468(3)	0,0326(1)	0,0014(1)	0,0033(9)	0,0012(9)
C10	0,085(2)	0,0546(2)	0,0304(2)	0,0146(4)	0,0089(2)	0,0013(1)

Tab. 30: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(12)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,70543(2)	0,50091(1)	0,05476(1)	0,0452(3)
Cl1	0,5942(3)	0,3993(2)	0,1501(2)	0,0587(7)
Cl2	0,9540(2)	0,46105(9)	0,2241(2)	0,0520(7)
N1	0,6855(7)	0,7036(6)	0,0925(6)	0,0376(7)
N2	0,7949(8)	0,5955(6)	-0,0351(6)	0,0375(2)
N3	0,8518(8)	0,5186(7)	-0,0957(7)	0,042(2)
N4	0,8685(8)	0,3092(6)	-0,1758(6)	0,055(2)
S1	0,7159(3)	0,3085(2)	-0,0521(2)	0,0519(7)
C1	0,6171(9)	0,7550(8)	0,1531(8)	0,049(2)
C2	0,5973(1)	0,8997(8)	0,1628(8)	0,052(2)
C3	0,6523(9)	0,9879(1)	0,1090(7)	0,054(2)
C4	0,7220(1)	0,9402(7)	0,0466(8)	0,048(2)
C5	0,7384(8)	0,7974(7)	0,0400(7)	0,037(2)
C6	0,8088(9)	0,7341(7)	-0,0277(7)	0,037(2)
C7	0,8867(1)	0,8202(7)	-0,0805(8)	0,051(2)
C8	0,8164(8)	0,3804(7)	-0,1123(8)	0,043(2)

Tab. 31: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(12)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0614(7)	0,0304(4)	0,0553(6)	-0,0056(6)	0,0352(5)	-0,0013(6)
Cl1	0,071(2)	0,0466(2)	0,0753(7)	-0,0025(2)	0,0463(5)	0,0104(2)
Cl2	0,0609(9)	0,0447(2)	0,0594(5)	-0,0020(1)	0,0329(4)	0,0023(1)
N1	0,033(5)	0,033(3)	0,042(4)	-0,003(3)	0,008(4)	-0,003(3)
N2	0,043(5)	0,031(3)	0,046(5)	0,006(3)	0,025(4)	0,005(3)
N3	0,054(6)	0,036(4)	0,055(4)	-0,010(4)	0,042(4)	-0,003(4)
N4	0,079(7)	0,032(3)	0,071(5)	-0,001(4)	0,048(5)	-0,004(3)
S1	0,065(2)	0,0310(1)	0,0708(7)	-0,0085(1)	0,0381(5)	-0,0043(1)
C1	0,055(8)	0,039(5)	0,056(6)	-0,007(4)	0,025(5)	-0,008(4)
C2	0,050(7)	0,044(5)	0,065(6)	0,015(5)	0,026(5)	-0,004(5)
C3	0,050(7)	0,034(4)	0,071(6)	0,001(4)	0,015(5)	-0,001(5)
C4	0,055(7)	0,032(4)	0,069(6)	-0,001(4)	0,038(6)	-0,005(4)
C5	0,045(7)	0,031(4)	0,038(5)	0,000(4)	0,018(5)	0,004(3)
C6	0,044(7)	0,023(4)	0,044(6)	-0,001(4)	0,016(5)	0,004(3)
C7	0,065(7)	0,031(4)	0,067(6)	-0,011(4)	0,038(5)	0,003(4)
C8	0,037(6)	0,026(4)	0,070(6)	-0,004(4)	0,023(5)	-0,005(4)

Tab. 32: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(13)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,29799(6)	0,49173(6)	0,44671(5)	0,04346(6)
Br1	0,40954(5)	0,59917(5)	0,34344(4)	0,05046(6)
Br2	0,03939(5)	0,53956(5)	0,27191(4)	0,04875(5)
N1	0,3156(3)	0,2890(4)	0,4098(3)	0,0406(8)
N2	0,2097(3)	0,3984(4)	0,5357(3)	0,0370(8)
N3	0,1571(4)	0,4805(4)	0,5945(3)	0,0420(8)
N4	0,1431(4)	0,6916(5)	0,6683(4)	0,0541(1)
S1	0,29067(3)	0,68426(3)	0,55022(1)	0,0498(3)
C1	0,3803(4)	0,2371(5)	0,3506(4)	0,0464(1)
C2	0,3976(5)	0,0955(6)	0,3425(4)	0,0527(2)
C3	0,3460(5)	0,0038(5)	0,3968(4)	0,0514(2)
C4	0,2775(5)	0,0577(5)	0,4585(4)	0,0473(1)
C5	0,2636(4)	0,1992(5)	0,4634(4)	0,0386(9)
C6	0,1958(4)	0,2658(5)	0,5290(4)	0,0379(9)
C7	0,1204(6)	0,1831(6)	0,5807(5)	0,0563(3)
C8	0,1910(4)	0,6172(5)	0,6078(4)	0,0402(9)

Tab. 33: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(13)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0574(3)	0,0367(3)	0,0506(3)	-0,0047(2)	0,0366(3)	-0,0006(2)
Br1	0,0544(3)	0,0515(3)	0,0600(3)	0,0017(2)	0,0382(2)	0,0114(2)
Br2	0,0476(3)	0,0553(3)	0,0518(3)	-0,0020(2)	0,0286(2)	0,0028(2)
N1	0,0420(9)	0,043(2)	0,0426(9)	0,0000(5)	0,0225(6)	0,0008(5)
N2	0,0424(9)	0,0354(9)	0,0403(8)	-0,0004(4)	0,0237(6)	-0,0010(4)
N3	0,049(2)	0,042(2)	0,047(2)	-0,0015(6)	0,0321(7)	-0,0027(5)
N4	0,062(3)	0,046(2)	0,068(3)	-0,0057(9)	0,040(2)	-0,0127(9)
S1	0,0610(7)	0,0395(6)	0,0633(7)	-0,0084(5)	0,0397(6)	-0,0049(5)
C1	0,047(2)	0,051(3)	0,050(2)	-0,001(2)	0,028(2)	-0,005(2)
C2	0,053(3)	0,060(3)	0,052(3)	0,003(2)	0,028(2)	-0,012(2)
C3	0,058(3)	0,039(2)	0,058(3)	0,005(2)	0,023(2)	-0,009(2)
C4	0,053(3)	0,040(2)	0,050(2)	-0,002(2)	0,021(2)	-0,0006(9)
C5	0,039(2)	0,043(2)	0,039(2)	-0,0010(8)	0,0206(8)	-0,0006(7)
C6	0,040(2)	0,038(2)	0,040(2)	0,0001(7)	0,0206(8)	0,0014(7)
C7	0,072(3)	0,045(3)	0,070(3)	-0,011(2)	0,047(3)	0,000(2)
C8	0,044(2)	0,040(2)	0,040(2)	-0,0006(8)	0,0209(9)	-0,0021(7)

Tab. 34: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(14)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,59411(1)	0,07729(5)	0,12842(9)	0,0543(3)
N1	0,7522(9)	0,1327(4)	0,0660(6)	0,0559(1)
N2	0,5570(8)	0,1973(4)	0,1532(6)	0,0534(1)
N3	0,4461(9)	0,2166(4)	0,2054(6)	0,0529(1)
N4	0,2873(9)	0,1712(4)	0,3018(6)	0,0588(2)
S1	0,4508(3)	0,05019(1)	0,2443(2)	0,0626(5)
S2	0,7733(3)	-0,09933(1)	0,21109(2)	0,0513(4)
O1	0,6488(8)	-0,0384(3)	0,1023(5)	0,0591(1)
O2	0,8005(9)	-0,1715(3)	0,1480(6)	0,0700(2)
O3	0,6815(1)	-0,1246(4)	0,2821(8)	0,093(2)
O4	0,9501(1)	-0,0559(5)	0,2951(8)	0,113(3)
O1W	1,1175(1)	0,4136(4)	-0,0742(7)	0,095(2)
C1	0,8533(1)	0,0930(4)	0,0194(7)	0,0504(2)
C2	0,9453(1)	0,1387(5)	-0,0269(8)	0,067(2)
C3	0,9424(1)	0,2253(5)	-0,0280(8)	0,0592(2)
C4	0,8389(1)	0,2660(5)	0,0211(8)	0,0584(2)
C5	0,7461(1)	0,2186(4)	0,0668(7)	0,0493(2)
C6	0,6353(1)	0,2538(4)	0,1212(7)	0,0507(2)
C7	0,6253(1)	0,3467(5)	0,1352(8)	0,0609(2)
C8	0,3880(1)	0,1522(4)	0,2499(7)	0,0500(2)

Tab. 35: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(14)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0687(6)	0,0408(5)	0,0634(6)	0,0009(4)	0,0415(5)	0,0001(4)
N1	0,065(4)	0,053(3)	0,056(3)	-0,001(3)	0,036(3)	-0,005(3)
N2	0,057(3)	0,052(3)	0,055(3)	0,005(3)	0,032(3)	0,000(3)
N3	0,066(4)	0,039(3)	0,064(4)	0,000(3)	0,041(3)	-0,002(3)
N4	0,071(4)	0,048(3)	0,067(4)	-0,001(3)	0,043(4)	0,004(3)
S1	0,0880(1)	0,0434(9)	0,0790(1)	0,0020(9)	0,0596(1)	0,0026(8)
S2	0,0613(1)	0,0412(9)	0,0564(1)	0,0013(7)	0,0344(9)	0,0022(7)
O1	0,079(3)	0,044(3)	0,053(3)	0,008(2)	0,034(3)	0,004(2)
O2	0,110(5)	0,040(3)	0,099(4)	0,010(3)	0,081(4)	0,006(3)
O3	0,161(7)	0,058(4)	0,134(6)	0,006(4)	0,127(6)	0,012(4)
O4	0,082(5)	0,073(4)	0,119(6)	-0,012(4)	0,008(4)	-0,015(4)
O1W	0,143(6)	0,078(4)	0,088(4)	0,034(4)	0,078(5)	0,011(3)
C1	0,061(4)	0,038(3)	0,060(4)	-0,001(3)	0,037(4)	-0,005(3)
C2	0,085(6)	0,067(5)	0,066(5)	-0,003(4)	0,053(5)	-0,008(4)
C3	0,067(5)	0,067(5)	0,057(4)	-0,006(4)	0,042(4)	-0,002(3)
C4	0,061(4)	0,050(4)	0,060(4)	-0,007(3)	0,029(4)	-0,008(3)
C5	0,055(4)	0,042(3)	0,050(4)	0,000(3)	0,027(3)	-0,005(3)
C6	0,058(4)	0,041(3)	0,053(4)	-0,003(3)	0,029(3)	-0,002(3)
C7	0,074(5)	0,052(4)	0,059(4)	-0,001(3)	0,037(4)	0,001(3)
C8	0,058(4)	0,052(4)	0,047(4)	0,002(3)	0,032(3)	-0,002(3)

Tab. 36: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(15)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	-0,12291(5)	-0,00882(5)	-0,23515(4)	0,04423(5)
Cu2	0,04338(5)	0,24416(4)	-0,23574(4)	0,04360(5)
Cu3	0,32782(4)	0,03021(4)	0,07733(3)	0,04016(4)
N1	-0,0940(3)	-0,1512(3)	-0,3195(3)	0,0478(9)
N2	-0,2563(3)	-0,0065(3)	-0,3412(3)	0,0497(9)
N3	-0,3358(3)	0,0784(4)	-0,3446(3)	0,0551(1)
N4	-0,3827(4)	0,2437(4)	-0,2630(4)	0,0701(2)
N5	0,0607(3)	0,3950(3)	-0,1503(3)	0,0485(9)
N6	-0,0718(3)	0,3299(3)	-0,3159(2)	0,0438(8)
N7	-0,1344(3)	0,2819(3)	-0,4035(3)	0,0480(9)
N8	-0,1484(4)	0,1265(4)	-0,5190(3)	0,0593(1)
N9	0,4052(3)	-0,1107(3)	0,0294(2)	0,0422(8)
N10	0,4693(3)	0,0408(3)	0,1774(2)	0,0421(8)
N11	0,4935(3)	0,1290(3)	0,2530(3)	0,0479(9)

Fortsetzung Tab. 36: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(15)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
N12	0,4253(4)	0,2896(4)	0,3236(3)	0,0689(3)
S1	0,28473(1)	0,19789(1)	0,16031(8)	0,0476(3)
S2	0,01369(1)	0,10740(1)	-0,36451(8)	0,0480(3)
S3	-0,19762(1)	0,15113(1)	-0,16767(8)	0,0488(3)
P1	0,10398(9)	0,07237(9)	-0,08051(7)	0,0387(2)
O1	0,2080(3)	0,0103(3)	-0,0345(2)	0,0478(7)
O2	0,1358(2)	0,1582(3)	-0,1452(2)	0,0440(7)
O3	0,0085(3)	-0,0220(3)	-0,1325(2)	0,0461(7)
O4	0,0557(3)	0,1496(3)	-0,0009(2)	0,0470(8)
C1	-0,0043(4)	-0,2197(4)	-0,3062(4)	0,0558(2)
C2	0,0071(5)	-0,3120(5)	-0,3750(5)	0,0703(5)
C3	-0,0751(6)	-0,3320(5)	-0,4583(4)	0,0743(6)
C4	-0,1669(5)	-0,2610(5)	-0,4731(4)	0,0668(4)
C5	-0,1756(4)	-0,1724(4)	-0,4030(3)	0,0538(1)
C6	-0,2680(4)	-0,0891(4)	-0,4121(3)	0,0542(1)
C7	-0,3662(6)	-0,0980(6)	-0,4973(4)	0,086(2)
C8	-0,3109(4)	0,1557(4)	-0,2672(4)	0,0529(1)
C9	0,1412(5)	0,4276(4)	-0,0717(3)	0,0570(2)
C10	0,1523(5)	0,5400(5)	-0,0223(4)	0,0630(3)
C11	0,0718(5)	0,6180(4)	-0,0553(4)	0,0636(4)
C12	-0,0136(5)	0,5849(4)	-0,1360(4)	0,0566(2)
C13	-0,0175(4)	0,4732(4)	-0,1844(3)	0,0450(1)
C14	-0,0975(4)	0,4291(4)	-0,2763(3)	0,0450(1)
C15	-0,1996(5)	0,4945(4)	-0,3179(4)	0,0652(4)
C16	-0,0957(4)	0,1797(4)	-0,4323(3)	0,0474(1)
C17	0,3624(4)	-0,1895(4)	-0,0467(3)	0,0501(1)
C18	0,4177(5)	-0,2905(4)	-0,0658(4)	0,0624(3)
C19	0,5189(5)	-0,3088(5)	-0,0062(4)	0,0664(4)
C20	0,5657(4)	-0,2280(4)	0,0732(4)	0,0579(2)
C21	0,5062(4)	-0,1298(4)	0,0897(3)	0,0423(9)
C22	0,5421(4)	-0,0399(4)	0,1730(3)	0,0434(9)
C23	0,6513(4)	-0,0458(5)	0,2452(3)	0,0613(4)
C24	0,4105(4)	0,2030(4)	0,2494(3)	0,0479(1)
O1W	-0,2786(4)	0,2443(4)	-0,6813(4)	0,126(2)
O2W	-0,3814(7)	0,4941(6)	-0,1570(5)	0,143(4)
O3W	0,6069(6)	0,2883(7)	0,5099(4)	0,169(4)
O4W	0,467(2)	0,474(2)	0,5131(7)	0,190(2)
B1	0,3227(1)	-0,5729(7)	-0,2874(7)	0,102(3)
F1	0,2420(6)	-0,6618(6)	-0,2827(5)	0,172(2)
F2	0,3903(6)	-0,6377(7)	-0,3348(5)	0,185(3)
F3	0,2736(9)	-0,4978(6)	-0,3361(7)	0,252(5)
F4	0,3784(8)	-0,5345(6)	-0,2006(5)	0,222(5)

Tab. 37: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für (15).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0443(3)	0,0461(3)	0,0381(3)	0,0080(2)	0,0007(2)	-0,0007(2)
Cu2	0,0525(3)	0,0368(3)	0,0403(3)	0,0139(2)	0,0060(2)	0,0021(2)
Cu3	0,0379(3)	0,0394(3)	0,0401(3)	0,0119(2)	0,0018(2)	0,0001(2)
N1	0,051(2)	0,048(2)	0,0419(2)	-0,0014(2)	0,0068(2)	0,0021(2)
N2	0,051(2)	0,054(2)	0,043(2)	0,0034(2)	0,0052(2)	0,0085(2)
N3	0,049(2)	0,060(2)	0,055(2)	0,0095(19)	0,0029(2)	0,0137(2)
N4	0,060(3)	0,063(3)	0,086(3)	0,024(2)	0,005(2)	0,018(2)
N5	0,054(2)	0,0435(2)	0,048(2)	0,0143(2)	0,0092(2)	0,0021(2)
N6	0,049(2)	0,0403(2)	0,0409(2)	0,0067(2)	0,0067(2)	0,0025(1)
N7	0,051(2)	0,0440(2)	0,0447(2)	0,0068(2)	0,0008(2)	0,0032(2)
N8	0,071(3)	0,053(2)	0,048(2)	0,006(2)	0,000(2)	-0,0008(2)
N9	0,0410(2)	0,0401(2)	0,0442(2)	0,0073(2)	0,0066(2)	0,0012(2)
N10	0,0420(2)	0,0409(2)	0,0427(2)	0,0079(2)	0,0082(2)	0,0012(1)
N11	0,0411(2)	0,051(2)	0,046(2)	0,0086(2)	0,0026(2)	-0,0060(2)
N12	0,062(3)	0,068(3)	0,063(3)	0,017(2)	-0,007(2)	-0,021(2)
S1	0,0464(6)	0,0438(6)	0,0486(6)	0,0142(5)	0,0031(5)	-0,0028(4)
S2	0,0594(7)	0,0396(5)	0,0436(6)	0,0105(5)	0,0083(5)	0,0008(4)
S3	0,0514(6)	0,0481(6)	0,0463(6)	0,0119(5)	0,0090(5)	0,0027(5)
P1	0,0396(5)	0,0374(5)	0,0363(5)	0,0118(4)	0,0014(4)	0,0019(4)
O1	0,0485(2)	0,0455(2)	0,0445(2)	0,0185(1)	-0,0023(1)	0,0006(1)
O2	0,0425(2)	0,0468(2)	0,0433(2)	0,0087(1)	0,0078(1)	0,0094(1)
O3	0,0465(2)	0,0428(2)	0,0441(2)	0,0082(1)	0,0000(1)	0,0004(1)
O4	0,058(2)	0,0424(2)	0,0414(2)	0,0158(2)	0,0116(2)	0,0018(1)
C1	0,056(3)	0,048(3)	0,065(3)	0,003(2)	0,020(2)	0,000(2)
C2	0,069(4)	0,055(3)	0,094(4)	0,007(3)	0,037(3)	-0,001(3)
C3	0,091(4)	0,067(3)	0,064(3)	0,000(3)	0,029(3)	-0,022(3)
C4	0,076(4)	0,073(3)	0,047(3)	-0,005(3)	0,013(2)	-0,008(2)
C5	0,062(3)	0,051(3)	0,044(2)	-0,008(2)	0,007(2)	-0,002(2)
C6	0,060(3)	0,056(3)	0,041(2)	-0,002(2)	0,000(2)	0,005(2)
C7	0,098(5)	0,087(4)	0,055(3)	-0,004(4)	-0,020(3)	-0,001(3)
C8	0,047(3)	0,056(3)	0,060(3)	0,009(2)	0,012(2)	0,022(2)
C9	0,061(3)	0,053(3)	0,052(3)	0,014(2)	0,004(2)	-0,005(2)
C10	0,070(3)	0,056(3)	0,057(3)	0,006(3)	0,007(2)	-0,010(2)
C11	0,080(4)	0,046(3)	0,064(3)	0,006(3)	0,021(3)	-0,011(2)
C12	0,070(3)	0,041(2)	0,061(3)	0,015(2)	0,020(2)	0,002(2)
C13	0,051(2)	0,036(2)	0,051(2)	0,0072(2)	0,017(2)	0,0040(2)
C14	0,045(2)	0,038(2)	0,054(2)	0,0112(2)	0,0128(2)	0,0087(2)
C15	0,054(3)	0,050(3)	0,088(4)	0,020(2)	0,001(3)	0,010(3)
C16	0,052(3)	0,046(2)	0,045(2)	0,004(2)	0,010(2)	0,0084(2)
C17	0,053(3)	0,042(2)	0,051(2)	0,008(2)	0,006(2)	-0,0057(2)
C18	0,067(3)	0,050(3)	0,066(3)	0,012(2)	0,016(3)	-0,014(2)
C19	0,068(3)	0,050(3)	0,078(3)	0,020(3)	0,015(3)	-0,010(2)
C20	0,051(3)	0,055(3)	0,067(3)	0,021(2)	0,012(2)	-0,001(2)
C21	0,038(2)	0,043(2)	0,046(2)	0,0095(2)	0,0088(2)	0,0042(2)
C22	0,039(2)	0,051(2)	0,041(2)	0,0145(2)	0,0094(2)	0,0044(2)
C23	0,046(3)	0,079(3)	0,053(3)	0,025(3)	-0,004(2)	-0,003(2)
C24	0,048(2)	0,047(2)	0,047(2)	0,005(2)	0,0087(2)	-0,0059(2)
O1W	0,096(3)	0,115(4)	0,153(4)	-0,001(2)	-0,011(3)	0,031(3)
O2W	0,154(6)	0,132(5)	0,142(6)	0,042(4)	0,035(4)	-0,008(4)
O3W	0,143(5)	0,217(8)	0,126(5)	-0,004(5)	-0,008(4)	-0,007(4)
O4W	0,29(3)	0,16(2)	0,154(2)	0,064(2)	0,100(2)	0,022(1)
B1	0,129(8)	0,054(4)	0,105(6)	-0,005(5)	0,002(6)	-0,026(4)
F1	0,193(6)	0,155(5)	0,169(5)	-0,048(5)	0,069(5)	-0,012(4)
F2	0,141(5)	0,238(8)	0,156(5)	0,065(5)	0,009(4)	-0,049(5)
F3	0,316(1)	0,101(4)	0,319(1)	0,054(6)	-0,021(9)	0,085(6)
F4	0,312(1)	0,140(6)	0,155(6)	0,026(5)	-0,043(6)	-0,069(4)

Tab. 38: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(16)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,98855(3)	0,20742(9)	0,27013(7)	0,0318(2)
S1	1,2847(3)	0,07913(8)	0,16410(5)	0,0432(5)
O1	0,8988(6)	-0,0015(4)	0,3598(3)	0,0372(1)
O2	1,0820(6)	0,1949(4)	0,4667(3)	0,0394(1)
N1	0,7175(7)	0,3685(5)	0,3019(4)	0,0314(1)
N2	1,0662(8)	0,4192(6)	0,1767(4)	0,0278(2)
N3	1,2546(7)	0,4246(5)	0,1058(4)	0,0290(1)
N4	1,5498(7)	0,2596(6)	0,0297(4)	0,0482(5)
C1	0,5339(9)	0,3371(7)	0,3616(5)	0,0358(5)
C2	0,3659(9)	0,4632(8)	0,3860(5)	0,0416(6)
C3	0,3875(9)	0,6291(8)	0,3497(5)	0,0429(6)
C4	0,5730(9)	0,6652(7)	0,2876(5)	0,0388(5)
C5	0,7343(9)	0,5340(7)	0,2622(5)	0,0288(4)
C6	0,9330(9)	0,5585(7)	0,1918(4)	0,0274(3)
C7	0,9770(9)	0,7325(6)	0,1371(5)	0,0409(6)
C8	1,3624(9)	0,2716(7)	0,0963(5)	0,0309(4)
C9	0,9483(8)	-0,0572(6)	0,4707(5)	0,0295(3)

Tab. 39: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(16)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0461(5)	0,0218(4)	0,0235(4)	-0,0070(4)	0,0021(3)	0,0029(3)
S1	0,0592(2)	0,0198(8)	0,0402(9)	-0,0023(8)	0,0124(8)	0,0011(7)
O1	0,059(3)	0,027(2)	0,026(2)	-0,019(2)	-0,0016(9)	0,0025(7)
O2	0,060(3)	0,025(2)	0,033(2)	-0,019(2)	-0,0047(9)	0,0059(7)
N1	0,040(3)	0,026(3)	0,029(3)	-0,009(2)	-0,008(2)	0,000(2)
N2	0,040(3)	0,021(3)	0,019(2)	-0,007(3)	0,000(2)	0,0024(9)
N3	0,034(3)	0,022(3)	0,027(2)	-0,003(2)	0,005(2)	-0,0013(9)
N4	0,053(3)	0,028(3)	0,050(3)	-0,003(3)	0,025(3)	-0,004(2)
C1	0,038(4)	0,042(4)	0,032(3)	-0,022(3)	-0,004(3)	-0,001(3)
C2	0,033(4)	0,055(4)	0,037(3)	-0,013(4)	-0,003(3)	-0,004(3)
C3	0,040(4)	0,049(4)	0,037(4)	-0,001(3)	-0,005(3)	-0,011(3)
C4	0,045(4)	0,029(4)	0,037(3)	-0,005(3)	-0,001(3)	0,001(3)
C5	0,034(3)	0,024(3)	0,027(3)	-0,005(3)	-0,003(3)	-0,001(2)
C6	0,043(4)	0,018(3)	0,019(3)	-0,001(3)	-0,005(2)	-0,002(2)
C7	0,054(4)	0,022(3)	0,042(4)	-0,010(3)	0,011(3)	-0,004(3)
C8	0,038(4)	0,031(3)	0,021(3)	-0,006(3)	0,003(3)	-0,002(2)
C9	0,039(4)	0,023(3)	0,021(3)	-0,005(3)	0,004(2)	0,005(2)

Tab. 40: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für (17).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,49045(7)	0,29633(6)	-0,00282(5)	0,03484(4)
S1	0,60214(5)	0,23265(3)	-0,18628(9)	0,0420(3)
N1	0,4144(4)	0,2941(4)	0,1774(3)	0,0361(7)
N2	0,6761(4)	0,1746(4)	0,1040(3)	0,0336(7)
N3	0,8023(4)	0,1106(4)	0,0462(3)	0,0376(7)
N4	0,8912(5)	0,0839(4)	-0,1572(3)	0,0481(8)
N5	0,2987(5)	0,4202(4)	-0,0957(3)	0,0424(8)
N6	0,1968(5)	0,3911(4)	-0,2171(3)	0,0418(8)
N7	0,0935(6)	0,3660(6)	-0,3323(4)	0,0798(4)
C1	0,2735(5)	0,3571(4)	0,2065(4)	0,0402(8)
C2	0,2479(6)	0,3638(5)	0,3410(4)	0,0470(1)
C3	0,3687(6)	0,3016(5)	0,4448(4)	0,0516(1)
C4	0,5143(6)	0,2345(5)	0,4161(4)	0,0455(1)
C5	0,5355(5)	0,2327(4)	0,2809(3)	0,0353(8)
C6	0,6827(5)	0,1633(4)	0,2362(3)	0,0355(8)
C7	0,8234(6)	0,0884(5)	0,3370(4)	0,0481(1)
C8	0,7745(5)	0,1372(4)	-0,0884(3)	0,0360(8)

Tab. 41: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für (17).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0401(3)	0,0368(3)	0,0315(2)	0,01551(9)	0,01118(2)	0,00964(7)
S1	0,0533(6)	0,0478(6)	0,0316(5)	0,0237(5)	0,0141(4)	0,0116(4)
N1	0,0387(7)	0,0367(7)	0,0367(5)	0,0120(4)	0,0131(1)	0,0116(3)
N2	0,0354(7)	0,0362(7)	0,0307(5)	0,0095(4)	0,0113(1)	0,0057(3)
N3	0,0347(7)	0,0491(9)	0,0353(5)	0,0183(5)	0,0140(1)	0,0094(4)
N4	0,054(2)	0,067(2)	0,0348(6)	0,0294(8)	0,0189(2)	0,0170(5)
N5	0,0429(9)	0,045(2)	0,0386(7)	0,0161(6)	0,0073(2)	0,0073(4)
N6	0,0427(9)	0,051(2)	0,0385(8)	0,0211(6)	0,0154(2)	0,0102(5)
N7	0,075(3)	0,125(4)	0,039(2)	0,050(3)	0,002(2)	0,005(2)
C1	0,038(2)	0,040(2)	0,049(2)	0,0114(7)	0,0205(2)	0,0103(7)
C2	0,048(2)	0,047(2)	0,058(2)	0,016(2)	0,028(2)	0,0098(9)
C3	0,061(3)	0,060(3)	0,042(2)	0,014(2)	0,027(2)	0,0074(9)
C4	0,052(3)	0,053(3)	0,0351(9)	0,015(2)	0,0165(2)	0,0103(7)
C5	0,037(2)	0,036(2)	0,0336(8)	0,0057(6)	0,0120(2)	0,0047(5)
C6	0,037(2)	0,038(2)	0,0333(8)	0,0101(7)	0,0108(2)	0,0081(5)
C7	0,043(2)	0,067(3)	0,0374(9)	0,020(2)	0,0111(2)	0,0140(9)
C8	0,040(2)	0,034(2)	0,0345(8)	0,0086(7)	0,0122(2)	0,0062(5)

Tab. 42: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(18)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,25606(5)	0,51027(4)	0,22653(4)	0,03636(1)
Cl1	0,01449(1)	0,27775(9)	0,46610(7)	0,0443(2)
Cl2	0,34488(1)	0,77068(9)	-0,07274(7)	0,0428(2)
S1	0,50963(1)	0,43630(9)	0,30053(8)	0,0464(2)
N1	0,0434(4)	0,6169(3)	0,1656(2)	0,0365(6)
N2	0,2788(4)	0,6869(3)	0,2556(2)	0,0333(6)
N3	0,4187(4)	0,6992(3)	0,3067(2)	0,0384(6)
N4	0,6566(4)	0,5922(3)	0,3935(3)	0,0532(8)
O1	0,0786(5)	0,4133(3)	0,4097(3)	0,0781(1)
O2	0,0450(5)	0,1897(3)	0,3943(3)	0,0789(1)
O3	-0,1608(4)	0,2962(4)	0,4945(3)	0,0702(9)
O4	0,0971(5)	0,2129(4)	0,5679(3)	0,0893(1)
O5	0,3760(4)	0,6284(3)	-0,0002(3)	0,0707(9)
O6	0,3407(5)	0,8645(3)	-0,0088(3)	0,0716(9)
O7	0,4777(4)	0,8053(3)	-0,1612(3)	0,0728(9)
O8	0,1878(5)	0,7868(4)	-0,1229(3)	0,0838(1)
C1	-0,0789(5)	0,5704(4)	0,1226(3)	0,0432(8)
C2	-0,2216(5)	0,6562(4)	0,0833(3)	0,0511(1)
C3	-0,2384(5)	0,7920(4)	0,0881(3)	0,0544(1)
C4	-0,1123(5)	0,8411(4)	0,1320(3)	0,0494(9)
C5	0,0269(5)	0,7513(3)	0,1703(3)	0,0363(7)
C6	0,1713(5)	0,7905(3)	0,2210(3)	0,0351(7)
C7	0,1787(6)	0,9374(3)	0,2238(3)	0,0507(1)
C8	0,5290(5)	0,5841(3)	0,3365(3)	0,0373(7)
O1W	0,2217(3)	0,3344(2)	0,1930(2)	0,0462(6)
O2W	0,2997(4)	0,9195(3)	-0,3869(3)	0,0682(8)
O3W	0,5091(5)	0,1314(3)	0,5788(3)	0,0747(1)

Tab. 43: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(18)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0352(3)	0,0347(2)	0,0440(2)	-0,00165(2)	-0,00602(2)	-0,01841(2)
Cl1	0,0364(6)	0,0469(4)	0,0483(5)	-0,0071(3)	0,0009(4)	-0,0131(4)
Cl2	0,0380(6)	0,0451(4)	0,0449(5)	0,0071(3)	-0,0029(4)	-0,0163(4)
S1	0,0437(6)	0,0414(4)	0,0593(6)	0,0051(4)	-0,0156(4)	-0,0218(4)
N1	0,0334(2)	0,0400(1)	0,0366(1)	-0,0045(1)	-0,0039(1)	-0,0119(1)
N2	0,0314(2)	0,0385(1)	0,0331(1)	-0,0070(1)	-0,0026(1)	-0,0139(1)
N3	0,0375(2)	0,0390(1)	0,0457(2)	-0,0066(1)	-0,0076(1)	-0,0205(1)
N4	0,046(2)	0,0576(2)	0,062(2)	-0,0004(2)	-0,0182(2)	-0,0242(2)
O1	0,109(3)	0,0556(2)	0,070(2)	-0,0314(2)	0,0360(2)	-0,0253(2)
O2	0,086(3)	0,073(2)	0,090(2)	-0,0320(2)	0,033(2)	-0,0472(2)
O3	0,035(2)	0,099(2)	0,079(2)	-0,0025(2)	-0,0005(1)	-0,0326(2)
O4	0,072(3)	0,095(3)	0,087(2)	0,0020(2)	-0,032(2)	-0,0036(2)
O5	0,075(2)	0,0450(2)	0,081(2)	0,0110(1)	-0,0055(2)	-0,0080(1)
O6	0,098(3)	0,0598(2)	0,0634(2)	0,0046(2)	-0,0029(2)	-0,0317(2)
O7	0,060(2)	0,078(2)	0,071(2)	0,0070(2)	0,0199(2)	-0,0217(2)
O8	0,057(3)	0,096(2)	0,097(3)	-0,0005(2)	-0,0319(2)	-0,022(2)
C1	0,039(2)	0,0503(2)	0,044(2)	-0,0099(2)	-0,0037(2)	-0,0186(2)
C2	0,039(3)	0,070(2)	0,044(2)	-0,0117(2)	-0,0094(2)	-0,0126(2)
C3	0,040(3)	0,062(2)	0,052(2)	0,0041(2)	-0,0131(2)	-0,0036(2)
C4	0,046(3)	0,0470(2)	0,051(2)	0,0042(2)	-0,0097(2)	-0,0102(2)
C5	0,038(2)	0,0349(2)	0,0336(2)	-0,0026(1)	-0,0006(1)	-0,0086(1)
C6	0,044(2)	0,0292(1)	0,0307(2)	-0,0050(1)	0,0055(1)	-0,0097(1)
C7	0,062(3)	0,0327(2)	0,059(2)	-0,0034(2)	-0,0104(2)	-0,0145(2)
C8	0,035(2)	0,0406(2)	0,0368(2)	-0,0034(1)	-0,0028(1)	-0,0127(1)
O1W	0,0517(2)	0,0410(1)	0,0558(2)	-0,0049(1)	-0,0019(1)	-0,0289(1)
O2W	0,070(2)	0,0596(2)	0,080(2)	-0,0117(2)	-0,0090(2)	-0,0255(2)
O3W	0,083(3)	0,079(2)	0,084(2)	-0,0331(2)	0,0073(2)	-0,0517(2)

Tab. 44: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(19)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,34448(8)	0,08539(8)	0,23664(4)	0,0474(2)
N1	0,1213(6)	0,0444(5)	0,3017(3)	0,0482(9)
N2	0,3076(6)	0,2353(5)	0,3202(3)	0,0479(9)
N3	0,4259(6)	0,3260(5)	0,3189(3)	0,0527(1)
N4	0,6696(7)	0,4042(6)	0,2569(3)	0,0661(1)
N5	0,3690(6)	-0,0471(6)	0,1473(3)	0,0520(1)
N6	0,5236(6)	-0,1753(6)	0,1313(3)	0,0543(1)
S1	0,58423(2)	0,18357(2)	0,18687(9)	0,0594(4)
F1	0,5085(6)	-0,1861(6)	0,3250(3)	0,0990(1)
F2	0,4760(1)	-0,2057(1)	0,4597(4)	0,152(3)
F3	0,6478(8)	-0,4269(7)	0,4028(3)	0,126(2)
F4	0,3511(8)	-0,3514(8)	0,4014(4)	0,130(2)
F5	0,1707(7)	0,5872(6)	0,2127(4)	0,118(2)
F6	-0,1267(8)	0,6870(9)	0,1989(6)	0,182(4)
F7	0,0515(1)	0,6416(1)	0,0984(5)	0,190(4)
F8	0,0261(7)	0,4166(6)	0,1812(4)	0,1080(2)
B1	0,4938(1)	-0,2903(9)	0,3995(4)	0,0604(2)
B2	0,0310(9)	0,5768(8)	0,1817(5)	0,0619(2)
C1	0,0405(7)	-0,0681(7)	0,2936(3)	0,0535(1)
C2	-0,1116(8)	-0,0859(7)	0,3421(4)	0,0593(1)
C3	-0,1818(8)	0,0151(7)	0,4022(4)	0,0599(1)
C4	-0,0955(8)	0,1327(7)	0,4134(3)	0,0570(1)
C5	0,0585(7)	0,1420(6)	0,3626(3)	0,0479(1)
C6	0,1649(7)	0,2534(6)	0,3706(3)	0,0490(1)
C7	0,1071(9)	0,3779(8)	0,4307(4)	0,0681(2)
C8	0,5591(7)	0,3129(6)	0,2574(3)	0,0506(1)
C9	0,2625(7)	-0,0332(7)	0,0904(3)	0,0519(1)
C10	0,3503(8)	-0,1518(7)	0,0378(3)	0,0738(1)
C11	0,5155(7)	-0,2413(7)	0,0655(3)	0,0534(1)
C12	0,0776(8)	0,0941(9)	0,0867(4)	0,0733(2)
C13	0,6636(9)	-0,3860(9)	0,0342(4)	0,0744(2)

Tab. 45: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für (19).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0461(3)	0,0535(3)	0,0493(4)	-0,0219(3)	0,0043(2)	-0,0186(3)
N1	0,048(2)	0,049(2)	0,054(2)	-0,0221(2)	0,0013(2)	-0,0169(2)
N2	0,048(2)	0,051(2)	0,052(2)	-0,0212(2)	0,0004(2)	-0,0154(2)
N3	0,054(2)	0,057(2)	0,057(3)	-0,027(2)	-0,001(2)	-0,017(2)
N4	0,063(3)	0,075(3)	0,074(3)	-0,042(3)	0,003(2)	-0,017(3)
N5	0,050(2)	0,057(2)	0,054(3)	-0,0166(2)	-0,0018(2)	-0,022(2)
N6	0,051(2)	0,058(2)	0,057(3)	-0,0147(2)	-0,005(2)	-0,019(2)
S1	0,0556(8)	0,0705(8)	0,0608(8)	-0,0311(7)	0,0096(6)	-0,0212(7)
F1	0,076(3)	0,097(3)	0,104(3)	-0,022(2)	-0,006(2)	0,023(3)
F2	0,171(6)	0,190(6)	0,144(5)	-0,104(5)	0,052(4)	-0,110(5)
F3	0,129(4)	0,101(3)	0,104(4)	0,017(3)	-0,009(3)	-0,001(3)
F4	0,138(5)	0,151(5)	0,139(5)	-0,107(4)	-0,032(4)	0,013(4)
F5	0,091(3)	0,078(3)	0,200(6)	-0,022(2)	-0,062(4)	-0,028(3)
F6	0,077(3)	0,173(6)	0,321(1)	0,009(4)	-0,045(5)	-0,166(7)
F7	0,224(9)	0,236(9)	0,140(6)	-0,147(8)	-0,039(6)	0,052(6)
F8	0,109(3)	0,083(3)	0,152(5)	-0,047(2)	-0,001(3)	-0,042(3)
B1	0,065(4)	0,062(4)	0,058(4)	-0,025(3)	0,002(3)	-0,015(3)
B2	0,057(4)	0,048(3)	0,083(5)	-0,016(3)	-0,011(3)	-0,012(3)
C1	0,057(3)	0,056(3)	0,056(3)	-0,027(2)	-0,001(2)	-0,015(2)
C2	0,056(3)	0,063(3)	0,067(3)	-0,031(3)	-0,001(3)	-0,008(3)
C3	0,049(3)	0,068(3)	0,064(3)	-0,024(3)	-0,001(2)	-0,003(3)
C4	0,057(3)	0,061(3)	0,054(3)	-0,020(2)	0,005(2)	-0,014(2)
C5	0,048(3)	0,050(2)	0,048(3)	-0,017(2)	0,002(2)	-0,012(2)
C6	0,052(3)	0,053(3)	0,045(3)	-0,018(2)	0,001(2)	-0,014(2)
C7	0,074(4)	0,076(4)	0,064(4)	-0,032(3)	0,012(3)	-0,033(3)
C8	0,046(3)	0,051(3)	0,056(3)	-0,018(2)	-0,006(2)	-0,006(2)
C9	0,049(3)	0,061(3)	0,052(3)	-0,023(2)	-0,002(2)	-0,016(2)
C10	0,088(4)	0,090(4)	0,058(3)	-0,041(3)	0,001(3)	-0,026(3)
C11	0,052(3)	0,056(3)	0,055(3)	-0,017(2)	0,000(2)	-0,018(2)
C12	0,059(3)	0,082(4)	0,081(4)	-0,015(3)	-0,009(3)	-0,027(3)
C13	0,070(4)	0,073(4)	0,081(4)	-0,015(3)	0,005(3)	-0,034(3)

Tab. 46: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(20)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,93356(6)	0,17300(5)	0,92112(7)	0,0451(2)
N1	0,9627(4)	0,2872(3)	0,9916(4)	0,0485(2)
N2	0,7772(4)	0,2094(3)	0,9176(4)	0,0422(1)
N3	0,6853(4)	0,1617(4)	0,8674(4)	0,0472(1)
N4	0,6259(5)	0,0522(4)	0,7630(4)	0,0622(2)
N5	1,3068(4)	0,2406(4)	0,7498(4)	0,0527(2)
N6	1,1186(4)	0,2441(3)	0,7761(4)	0,0462(1)
N7	1,2721(4)	0,1025(3)	0,9468(4)	0,0446(1)
N8	1,0934(4)	0,1531(3)	0,9081(4)	0,0416(1)
S1	0,85114(1)	0,06585(1)	0,82053(2)	0,0568(5)
F1	0,7264(8)	0,2843(8)	0,7004(1)	0,230(9)
F2	0,6133(5)	0,4025(6)	0,6728(6)	0,194(5)
F3	0,7708(1)	0,3924(1)	0,7707(1)	0,262(1)
F4	0,7711(7)	0,3916(7)	0,6321(7)	0,239(7)
F5	0,2111(4)	0,4026(4)	0,8899(5)	0,121(2)
F6	0,3487(5)	0,4698(3)	0,9898(5)	0,138(3)
F7	0,3854(5)	0,4080(4)	0,8650(5)	0,132(2)
F8	0,3505(5)	0,3247(4)	0,9754(4)	0,1157(2)
B1	0,7134(1)	0,3675(1)	0,6835(1)	0,076(9)
B2	0,3247(8)	0,4025(6)	0,9331(8)	0,064(3)
O1	1,4536(3)	0,1623(3)	0,8449(4)	0,0675(1)
O2	1,1664(4)	0,3255(4)	0,6634(4)	0,0644(1)
O1W	0,9602(4)	0,0969(3)	1,0582(3)	0,0575(1)
O2W	0,3789(5)	0,4545(4)	1,1806(5)	0,106(4)
C1	1,0636(5)	0,3261(5)	1,0289(5)	0,0561(2)
C2	1,0721(7)	0,3994(4)	1,0847(7)	0,065(2)
C3	0,9749(7)	0,4328(5)	1,1040(6)	0,066(2)
C4	0,8696(6)	0,3956(5)	1,0655(6)	0,060(2)
C5	0,8648(5)	0,3240(4)	1,0093(5)	0,0440(2)
C6	0,7577(5)	0,2790(4)	0,9633(5)	0,0473(2)
C7	0,6414(5)	0,3119(5)	0,9672(7)	0,085(3)
C8	0,7135(5)	0,0947(4)	0,8146(5)	0,0459(2)
C9	1,3499(5)	0,1842(5)	0,8240(5)	0,0510(2)
C10	1,1971(6)	0,2731(5)	0,7289(6)	0,055(2)
C11	1,1553(4)	0,1861(4)	0,8482(5)	0,0407(2)
C12	1,2663(4)	0,1554(4)	0,8711(5)	0,0431(2)
C13	1,3878(6)	0,2733(5)	0,6958(6)	0,074(3)
C14	1,0026(5)	0,2811(5)	0,7567(6)	0,072(3)
C15	1,1690(4)	0,1019(4)	0,9658(5)	0,0448(2)
C16	1,3748(5)	0,0554(5)	0,9966(6)	0,065(2)

Tab. 47: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für (20).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0315(3)	0,0509(4)	0,0537(6)	0,0055(4)	0,0118(3)	-0,0024(5)
N1	0,037(3)	0,051(3)	0,058(5)	0,003(2)	0,011(3)	0,006(3)
N2	0,044(3)	0,047(3)	0,035(4)	0,003(2)	0,006(2)	-0,001(3)
N3	0,029(2)	0,055(3)	0,056(4)	-0,001(3)	0,006(2)	-0,007(3)
N4	0,051(3)	0,072(4)	0,062(5)	0,000(3)	0,010(3)	-0,013(3)
N5	0,049(3)	0,057(4)	0,055(5)	-0,001(3)	0,018(3)	0,006(3)
N6	0,040(3)	0,057(3)	0,044(4)	0,007(2)	0,013(3)	0,004(3)
N7	0,033(3)	0,061(4)	0,039(4)	0,011(2)	0,006(2)	0,006(3)
N8	0,032(2)	0,050(3)	0,044(4)	0,004(2)	0,010(2)	0,003(3)
S1	0,0428(9)	0,0625(1)	0,0653(2)	0,0079(8)	0,0128(9)	-0,0097(1)
F1	0,206(1)	0,186(1)	0,281(2)	0,036(7)	0,019(9)	0,104(1)
F2	0,082(5)	0,270(1)	0,239(1)	0,057(5)	0,054(5)	0,122(7)
F3	0,243(1)	0,332(2)	0,189(2)	0,129(1)	0,003(1)	-0,073(1)
F4	0,167(7)	0,353(1)	0,241(1)	0,116(7)	0,138(8)	0,157(9)
F5	0,082(3)	0,119(5)	0,150(6)	0,005(3)	0,006(4)	-0,026(4)
F6	0,158(5)	0,078(4)	0,149(6)	0,009(3)	-0,024(4)	-0,051(4)
F7	0,155(5)	0,135(5)	0,128(7)	0,010(4)	0,076(5)	0,035(4)
F8	0,172(5)	0,069(3)	0,104(5)	0,015(4)	0,028(4)	0,011(3)
B1	0,041(8)	0,117(2)	0,076(2)	0,032(7)	0,025(7)	0,040(1)
B2	0,071(6)	0,055(6)	0,062(8)	0,004(4)	0,010(5)	0,007(5)
O1	0,033(2)	0,084(4)	0,087(4)	0,005(2)	0,016(2)	-0,003(3)
O2	0,065(3)	0,070(3)	0,059(4)	0,004(3)	0,015(2)	0,015(3)
O1W	0,065(3)	0,057(3)	0,052(4)	0,007(2)	0,015(2)	-0,003(2)
O2W	0,094(5)	0,106(6)	0,108(7)	-0,007(4)	0,003(4)	0,017(4)
C1	0,053(4)	0,055(4)	0,060(5)	-0,015(4)	0,014(3)	-0,009(4)
C2	0,052(4)	0,060(5)	0,076(6)	-0,009(4)	0,002(4)	0,003(5)
C3	0,077(5)	0,055(5)	0,064(7)	0,000(4)	0,011(4)	-0,012(4)
C4	0,056(4)	0,054(5)	0,072(7)	0,002(3)	0,021(4)	-0,010(4)
C5	0,043(3)	0,044(3)	0,046(5)	0,008(3)	0,013(3)	0,000(4)
C6	0,037(3)	0,048(4)	0,058(6)	0,007(3)	0,014(3)	0,000(3)
C7	0,044(4)	0,078(6)	0,138(9)	0,012(4)	0,030(4)	-0,034(5)
C8	0,039(3)	0,052(4)	0,041(5)	-0,002(3)	-0,003(3)	-0,002(3)
C9	0,034(3)	0,065(5)	0,055(5)	-0,005(3)	0,011(3)	-0,013(4)
C10	0,047(4)	0,063(5)	0,053(6)	0,006(3)	0,007(4)	0,000(4)
C11	0,036(3)	0,047(4)	0,039(5)	0,002(3)	0,007(3)	-0,004(3)
C12	0,029(3)	0,051(4)	0,050(5)	0,003(3)	0,009(3)	-0,005(3)
C13	0,077(5)	0,089(6)	0,070(7)	-0,012(4)	0,046(5)	0,006(5)
C14	0,040(4)	0,089(5)	0,084(7)	0,025(4)	0,009(4)	0,034(5)
C15	0,028(3)	0,061(4)	0,046(5)	0,013(3)	0,009(3)	0,007(3)
C16	0,050(4)	0,077(5)	0,064(6)	0,024(4)	0,005(4)	0,012(4)

Tab. 48: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m²] für **(21)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,00926(2)	0,11541(2)	0,63844(2)	0,04561(1)
N1	-0,00750(9)	-0,04589(2)	0,61922(1)	0,0453(4)
N2	0,05528(1)	-0,10671(2)	0,64242(2)	0,0519(5)
N3	0,18994(2)	-0,2995(3)	0,7075(4)	0,1180(1)
N4	0,02971(1)	0,28130(2)	0,64349(2)	0,0495(4)
O1	-0,07889(9)	0,14052(1)	0,63628(2)	0,0540(4)
O2	0,10208(8)	0,07261(2)	0,65781(1)	0,0524(4)
C1	-0,13481(1)	0,0730(2)	0,59122(2)	0,0448(5)
C2	-0,20160(1)	0,1196(2)	0,5653(2)	0,0556(6)
C3	-0,26311(1)	0,0585(2)	0,5158(2)	0,0643(7)
C4	-0,26092(1)	-0,0540(3)	0,4898(3)	0,0691(8)
C5	-0,19636(1)	-0,1027(2)	0,5169(2)	0,0578(6)
C6	-0,13174(1)	-0,04273(2)	0,56842(2)	0,0455(5)
C7	-0,06496(1)	-0,10188(2)	0,59436(2)	0,0462(5)
C8	-0,06468(2)	-0,2285(2)	0,5930(3)	0,0638(7)
C9	0,10623(1)	-0,0351(2)	0,66168(2)	0,0470(5)
C10	0,17996(1)	-0,0820(2)	0,6955(2)	0,0555(6)
C11	0,18420(2)	-0,2043(3)	0,7011(3)	0,0717(8)
C12	-0,02354(1)	0,3565(2)	0,6064(2)	0,0593(6)
C13	-0,01109(2)	0,4702(3)	0,6149(3)	0,0743(8)
C14	0,05764(2)	0,5096(3)	0,6623(3)	0,0733(8)
C15	0,11209(2)	0,4326(3)	0,6999(3)	0,0698(7)
C16	0,09652(1)	0,3201(2)	0,6897(2)	0,0594(6)

Tab, 49: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(21)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,04222(2)	0,04229(2)	0,05404(2)	0,00066(1)	0,02396(1)	0,00003(1)
N1	0,0411(9)	0,0463(1)	0,0471(1)	0,0055(7)	0,0195(8)	0,0006(8)
N2	0,0440(1)	0,0533(1)	0,0577(1)	0,0082(9)	0,0232(9)	-0,0004(9)
N3	0,092(2)	0,070(2)	0,202(4)	0,0210(2)	0,078(3)	0,014(2)
N4	0,0466(9)	0,0481(1)	0,0525(1)	-0,0005(8)	0,0222(9)	0,0026(8)
O1	0,0467(8)	0,0447(9)	0,0734(1)	-0,0055(6)	0,0304(8)	-0,0109(8)
O2	0,0457(8)	0,0516(1)	0,0622(1)	0,0018(7)	0,0272(8)	-0,0018(8)
C1	0,0433(1)	0,0445(1)	0,0456(1)	0,0021(9)	0,0200(9)	0,0033(9)
C2	0,0466(1)	0,0526(1)	0,0622(1)	0,0046(1)	0,0210(1)	-0,0008(1)
C3	0,0380(1)	0,0671(2)	0,0770(2)	0,0071(1)	0,0179(1)	0,0036(1)
C4	0,0432(1)	0,0649(2)	0,0816(2)	-0,0080(1)	0,0146(1)	-0,0025(1)
C5	0,0484(1)	0,0479(1)	0,0672(2)	-0,0028(1)	0,0188(1)	-0,0021(1)
C6	0,0428(1)	0,0461(1)	0,0456(1)	0,0002(9)	0,0189(9)	0,0014(9)
C7	0,0476(1)	0,0425(1)	0,0453(1)	0,0015(9)	0,0191(9)	-0,0005(9)
C8	0,0607(1)	0,0422(1)	0,0868(2)	0,0040(1)	0,0332(1)	-0,0005(1)
C9	0,0422(1)	0,0569(1)	0,0414(1)	0,0054(9)	0,0191(9)	-0,0014(9)
C10	0,0449(1)	0,0628(2)	0,0583(1)	0,0066(1)	0,0239(1)	0,0015(1)
C11	0,0541(1)	0,073(2)	0,091(2)	0,0158(1)	0,0361(2)	0,0060(2)
C12	0,0489(1)	0,0497(1)	0,0761(2)	0,0022(1)	0,0265(1)	0,0088(1)
C13	0,0709(2)	0,0518(2)	0,098(2)	0,0100(1)	0,0380(2)	0,0140(2)
C14	0,0790(2)	0,0487(1)	0,093(2)	-0,0082(1)	0,0411(2)	-0,0005(2)
C15	0,0578(1)	0,0642(2)	0,0797(2)	-0,0128(1)	0,0259(1)	-0,0046(2)
C16	0,0484(1)	0,0562(2)	0,0666(2)	-0,0019(1)	0,0212(1)	0,0010(1)

Tab. 50: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(22)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,65828(3)	0,49890(2)	0,44261(2)	0,03678(1)
N1	0,8296(2)	0,52518(1)	0,60032(2)	0,0366(4)
N2	0,9457(2)	0,46711(1)	0,64139(2)	0,0416(4)
N3	0,5146(2)	0,47851(1)	0,25792(2)	0,0398(4)
O1	0,52871(2)	0,58096(8)	0,46825(2)	0,0418(3)
O2	0,79554(2)	0,41149(8)	0,44481(2)	0,0438(3)
O3	0,9848(2)	0,28536(1)	0,5195(2)	0,0656(5)
O4	1,1580(2)	0,35524(9)	0,67479(2)	0,0543(4)
C1	0,5811(2)	0,64266(1)	0,53988(2)	0,0357(4)
C2	0,4747(3)	0,70450(1)	0,5227(2)	0,0418(5)
C3	0,5163(3)	0,77195(1)	0,5903(2)	0,0473(5)
C4	0,6688(3)	0,78044(1)	0,6784(3)	0,0533(6)
C5	0,7735(3)	0,72058(1)	0,6997(2)	0,0474(5)
C6	0,7358(2)	0,64957(1)	0,6340(2)	0,0369(4)
C7	0,8532(2)	0,58789(1)	0,6690(2)	0,0387(4)
C8	1,0020(3)	0,59616(2)	0,7838(2)	0,0579(6)
C9	0,9125(2)	0,41318(1)	0,5522(2)	0,0389(4)
C10	1,0204(3)	0,34393(1)	0,5794(2)	0,0449(5)
C11	1,2643(3)	0,29032(2)	0,7093(3)	0,0633(7)
C12	0,5203(3)	0,41341(1)	0,1953(2)	0,0492(5)
C13	0,4185(4)	0,39726(2)	0,0713(2)	0,0603(7)
C14	0,3071(3)	0,45056(2)	0,0079(3)	0,0608(7)
C15	0,3004(4)	0,51811(2)	0,0721(3)	0,0649(7)
C16	0,4052(3)	0,52998(2)	0,1960(2)	0,0539(6)

Tab. 51: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(22)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,03461(2)	0,03523(1)	0,03633(1)	0,00244(1)	0,00433(1)	-0,00377(1)
N1	0,0331(9)	0,0355(8)	0,0379(8)	0,0028(7)	0,0055(7)	0,0008(7)
N2	0,0375(1)	0,0385(9)	0,0448(1)	0,0056(8)	0,0063(8)	0,0018(8)
N3	0,0413(1)	0,0399(9)	0,0353(9)	0,0007(8)	0,0070(8)	-0,0011(7)
O1	0,0364(7)	0,0393(8)	0,0433(8)	0,0017(6)	0,0022(6)	-0,0073(6)
O2	0,0368(7)	0,0410(8)	0,0498(9)	0,0044(6)	0,0074(7)	-0,0061(7)
O3	0,0624(1)	0,0407(9)	0,0847(1)	0,0069(8)	0,0088(1)	-0,0095(9)
O4	0,0468(9)	0,0477(9)	0,0613(1)	0,0114(7)	0,0054(8)	0,0029(8)
C1	0,0415(1)	0,0318(9)	0,0346(1)	0,0000(8)	0,0127(9)	0,0008(8)
C2	0,0429(1)	0,0384(1)	0,0421(1)	0,0024(9)	0,0097(9)	0,0045(8)
C3	0,0552(1)	0,0350(1)	0,0536(1)	0,0084(1)	0,0192(1)	0,0019(9)
C4	0,0631(2)	0,0381(1)	0,0578(2)	-0,0040(1)	0,0170(1)	-0,0102(1)
C5	0,0458(1)	0,0398(1)	0,0530(1)	-0,0056(1)	0,0093(1)	-0,0090(1)
C6	0,0375(1)	0,0369(1)	0,0357(1)	-0,0017(8)	0,0101(9)	-0,0021(8)
C7	0,0377(1)	0,0400(1)	0,0362(1)	-0,0029(9)	0,0078(9)	-0,0024(8)
C8	0,0500(1)	0,0592(2)	0,0523(1)	0,0083(1)	-0,0036(1)	-0,0157(1)
C9	0,0347(1)	0,0367(1)	0,0451(1)	-0,0015(8)	0,0115(9)	0,0027(9)
C10	0,0424(1)	0,0413(1)	0,0529(1)	0,0041(1)	0,0176(1)	0,0048(1)
C11	0,0551(2)	0,0622(2)	0,0721(2)	0,0249(1)	0,0182(1)	0,0172(1)
C12	0,0612(2)	0,0403(1)	0,0429(1)	0,0028(1)	0,0108(1)	-0,0028(9)
C13	0,0797(2)	0,0486(1)	0,0465(1)	-0,0054(1)	0,0099(1)	-0,0107(1)
C14	0,0656(2)	0,0644(2)	0,0419(1)	-0,0106(1)	0,0001(1)	-0,0069(1)
C15	0,0662(2)	0,0662(2)	0,0477(1)	0,0150(1)	-0,0049(1)	-0,0013(1)
C16	0,0598(2)	0,0486(1)	0,0439(1)	0,0112(1)	0,0011(1)	-0,0052(1)

Tab. 52: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(23)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,25938(3)	0,44951(2)	0,49689(2)	0,03622(9)
O1	0,3762(2)	0,63848(2)	0,48064(1)	0,0435(3)
O2	0,1362(2)	0,26037(2)	0,49048(1)	0,0480(3)
N1	0,2143(2)	0,47961(2)	0,32005(1)	0,0368(3)
N2	0,1320(2)	0,36108(2)	0,27938(1)	0,0398(3)
N3	-0,1181(3)	0,1347(3)	0,13177(2)	0,0632(5)
N4	0,2507(2)	0,41409(2)	0,68595(1)	0,0362(3)
C1	0,3766(2)	0,74697(2)	0,38231(2)	0,0358(3)
C2	0,4518(3)	0,8833(2)	0,39409(2)	0,0434(4)
C3	0,4606(3)	1,0014(2)	0,2950(2)	0,0477(4)
C4	0,3959(3)	0,9885(2)	0,1793(2)	0,0497(5)
C5	0,3227(3)	0,8565(2)	0,16428(2)	0,0451(4)
C6	0,3112(3)	0,7335(2)	0,26355(2)	0,0368(3)
C7	0,2363(3)	0,5996(2)	0,23807(2)	0,0388(4)
C8	0,0966(3)	0,2573(2)	0,37704(2)	0,0380(3)
C9	-0,0052(3)	0,1219(2)	0,35613(2)	0,0445(4)
C10	-0,0659(3)	0,1317(2)	0,22800(2)	0,0453(4)
C11	0,1974(3)	0,2819(2)	0,75345(2)	0,0416(4)
C12	0,1882(3)	0,2522(2)	0,88352(2)	0,0489(4)
C13	0,2350(4)	0,3621(3)	0,94798(2)	0,0546(5)
C14	0,2927(4)	0,4968(3)	0,87935(2)	0,0549(5)
C15	0,2991(3)	0,5189(2)	0,74893(2)	0,0438(4)

Tab. 53: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(23)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,04453(1)	0,03963(1)	0,02456(1)	-0,00388(9)	-0,00591(9)	-0,00410(8)
O1	0,0634(8)	0,0387(6)	0,0279(6)	-0,0052(6)	-0,0110(6)	-0,0014(5)
O2	0,0625(8)	0,0518(7)	0,0293(6)	-0,0156(7)	-0,0116(6)	-0,0019(5)
N1	0,0436(7)	0,0405(7)	0,0269(6)	-0,0032(6)	-0,0072(6)	-0,0057(5)
N2	0,0482(8)	0,0423(7)	0,0299(7)	-0,0063(6)	-0,0077(6)	-0,0069(6)
N3	0,0766(1)	0,0718(1)	0,0420(9)	-0,0228(1)	-0,0124(9)	-0,0081(9)
N4	0,0392(7)	0,0441(7)	0,0252(6)	0,0027(6)	-0,0037(5)	-0,0051(5)
C1	0,0421(8)	0,0357(7)	0,0291(7)	0,0024(6)	-0,0046(6)	-0,0035(6)
C2	0,0559(1)	0,0390(8)	0,0366(8)	-0,0013(8)	-0,0089(8)	-0,0083(7)
C3	0,0576(1)	0,0378(9)	0,0467(1)	-0,0036(8)	-0,0044(9)	-0,0045(8)
C4	0,0604(1)	0,0421(9)	0,0425(1)	-0,0016(8)	-0,0066(9)	0,0048(8)
C5	0,0532(1)	0,0476(1)	0,0327(8)	-0,0005(8)	-0,0100(8)	0,0013(7)
C6	0,0404(8)	0,0393(8)	0,0299(7)	0,0014(6)	-0,0064(6)	-0,0022(6)
C7	0,0450(9)	0,0448(9)	0,0266(7)	-0,0004(7)	-0,0082(7)	-0,0035(6)
C8	0,0401(8)	0,0440(8)	0,0310(7)	-0,0035(7)	-0,0066(6)	-0,0072(6)
C9	0,0522(1)	0,0470(9)	0,0333(8)	-0,0114(8)	-0,0077(8)	-0,0022(7)
C10	0,0502(1)	0,0460(9)	0,0403(9)	-0,0132(8)	-0,0048(8)	-0,0080(7)
C11	0,0454(9)	0,0469(9)	0,0317(8)	-0,0027(7)	-0,0013(7)	-0,0055(7)
C12	0,0595(1)	0,0532(1)	0,0306(8)	-0,0031(9)	-0,0014(8)	0,0013(7)
C13	0,0747(1)	0,0613(1)	0,0270(8)	0,0032(1)	-0,0055(9)	-0,0051(8)
C14	0,0818(2)	0,0530(1)	0,0328(9)	0,0010(1)	-0,0094(1)	-0,0130(8)
C15	0,0575(1)	0,0425(9)	0,0316(8)	0,0022(8)	-0,0066(8)	-0,0058(7)

Tab. 54: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(24a)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,77898(1)	-0,34772(9)	0,36684(4)	0,0543(3)
Cu2	0,5	0	0,5	0,0501(3)
N1	0,6864(6)	-0,2929(6)	0,4461(2)	0,0450(1)
N2	0,6136(6)	-0,1402(6)	0,4412(2)	0,0446(1)
O1	0,8651(6)	-0,5441(6)	0,4043(2)	0,0605(1)
O2	0,6966(6)	-0,1310(5)	0,3374(2)	0,0594(1)
O3	0,4802(6)	0,1415(5)	0,4225(2)	0,0558(1)
O4	0,5438(6)	0,1669(5)	0,3187(2)	0,0542(1)
O1W	0,5375(7)	-0,4763(6)	0,3128(3)	0,0690(1)
S1S	0,9639(2)	-0,2223(2)	0,26030(9)	0,0529(4)
O1S	0,9036(6)	-0,3734(5)	0,2924(2)	0,0591(1)
C1	0,8363(8)	-0,6132(8)	0,4596(3)	0,0540(2)
C2	0,8996(1)	-0,7669(9)	0,4760(4)	0,069(2)
C3	0,8703(1)	-0,8466(1)	0,5340(4)	0,074(2)
C4	0,7810(9)	-0,7849(9)	0,5759(4)	0,0603(2)
C5	0,7187(8)	-0,6299(8)	0,5631(3)	0,0523(2)
C6	0,7453(8)	-0,5421(7)	0,5064(3)	0,0478(2)
C7	0,6766(8)	-0,3840(8)	0,4977(3)	0,0506(2)
C8	0,6265(8)	-0,0710(7)	0,3830(3)	0,0460(1)
C9	0,5451(8)	0,0932(7)	0,3721(3)	0,0483(2)
C1S	0,8493(1)	-0,2068(1)	0,1793(4)	0,076(2)
C2S	1,1423(9)	-0,2845(1)	0,2355(4)	0,066(2)

Tab. 55: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(24a)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0735(6)	0,0421(4)	0,0564(5)	0,0119(4)	0,0386(4)	0,0044(4)
Cu2	0,0697(8)	0,0413(6)	0,0462(6)	0,0135(5)	0,0307(5)	0,0032(5)
N1	0,052(3)	0,037(3)	0,050(3)	0,004(2)	0,023(2)	0,002(2)
N2	0,060(3)	0,033(3)	0,046(3)	0,006(2)	0,024(2)	0,003(2)
O1	0,079(3)	0,051(3)	0,060(3)	0,017(2)	0,037(3)	0,005(2)
O2	0,084(3)	0,046(2)	0,058(3)	0,017(2)	0,042(3)	0,004(2)
O3	0,083(3)	0,044(2)	0,047(2)	0,018(2)	0,033(2)	0,0030(2)
O4	0,080(3)	0,039(2)	0,050(2)	0,014(2)	0,031(2)	0,0061(2)
O1W	0,096(4)	0,054(3)	0,059(3)	0,006(3)	0,019(3)	0,006(2)
S1S	0,0641(1)	0,0427(8)	0,0601(1)	0,0039(7)	0,0352(8)	0,0032(7)
O1S	0,082(3)	0,042(2)	0,066(3)	0,004(2)	0,051(3)	0,005(2)
C1	0,065(4)	0,047(4)	0,054(4)	0,010(3)	0,022(3)	0,002(3)
C2	0,082(5)	0,053(4)	0,083(5)	0,030(4)	0,044(4)	0,011(4)
C3	0,086(6)	0,071(5)	0,073(5)	0,028(4)	0,034(4)	0,033(4)
C4	0,071(5)	0,051(4)	0,062(4)	0,017(3)	0,020(4)	0,010(3)
C5	0,061(4)	0,053(4)	0,048(3)	0,005(3)	0,022(3)	0,001(3)
C6	0,054(4)	0,042(3)	0,051(3)	0,007(3)	0,019(3)	0,001(3)
C7	0,063(4)	0,046(3)	0,048(3)	0,005(3)	0,023(3)	-0,005(3)
C8	0,056(4)	0,040(3)	0,047(3)	0,006(3)	0,027(3)	0,002(3)
C9	0,063(4)	0,039(3)	0,048(3)	0,010(3)	0,027(3)	-0,001(3)
C1S	0,068(5)	0,090(6)	0,071(5)	-0,008(4)	0,015(4)	0,024(4)
C2S	0,066(5)	0,065(5)	0,075(5)	0,016(4)	0,036(4)	0,015(4)

Tab. 56: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(25a)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,14567(3)	0,59583(3)	0,03246(2)	0,03196(1)
N1	0,3578(2)	0,65473(2)	0,00417(8)	0,0334(3)
N2	0,4977(2)	0,6759(2)	0,05649(8)	0,0394(4)
N3	0,5040(3)	0,5275(3)	0,26715(1)	0,0687(6)
O1	0,04347(2)	0,53095(2)	-0,05320(6)	0,0359(3)
O2	0,28417(2)	0,63618(2)	0,11767(7)	0,0424(3)
O1S	-0,0039(2)	0,80473(2)	0,02918(7)	0,0481(4)
S1S	-0,04447(8)	0,86406(6)	0,09188(3)	0,04551(2)
C1	0,0822(3)	0,5867(2)	-0,10799(9)	0,0324(4)
C2	-0,0420(3)	0,5779(3)	-0,16548(1)	0,0453(5)
C3	0,0118(3)	0,6362(3)	-0,22353(1)	0,0518(6)
C4	0,1435(3)	0,7037(3)	-0,22603(1)	0,0505(6)
C5	0,2694(3)	0,7094(2)	-0,17068(1)	0,0420(5)
C6	0,2444(3)	0,6522(2)	-0,11055(9)	0,0328(4)
C7	0,3876(3)	0,6686(2)	-0,05428(9)	0,0337(4)
C8	0,5662(3)	0,7062(3)	-0,06575(1)	0,0455(5)
C9	0,4401(3)	0,6634(2)	0,11102(1)	0,0370(4)
C10	0,5743(3)	0,6852(3)	0,17285(1)	0,0476(5)
C11	0,5352(3)	0,5949(3)	0,22608(1)	0,0479(5)
C1S	-0,2326(3)	0,9725(3)	0,06887(2)	0,0610(7)
C2S	0,1056(4)	1,0080(3)	0,11573(1)	0,0650(7)

Tab. 57: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(25a)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,03145(1)	0,03854(2)	0,02607(1)	-0,00508(9)	0,00578(9)	-0,00183(8)
N1	0,0346(8)	0,0338(8)	0,0315(8)	-0,0034(6)	0,0053(6)	-0,0030(6)
N2	0,0347(8)	0,0452(1)	0,0375(9)	-0,0068(7)	0,0046(7)	-0,0039(7)
N3	0,0766(2)	0,0791(2)	0,0499(1)	0,0191(1)	0,0107(1)	0,0116(1)
O1	0,0387(7)	0,0432(8)	0,0263(6)	-0,0103(6)	0,0076(5)	0,0004(6)
O2	0,0367(7)	0,0585(9)	0,0312(7)	-0,0098(7)	0,0046(6)	-0,0030(6)
O1S	0,0617(1)	0,0431(8)	0,0403(8)	0,0109(7)	0,0117(7)	-0,0006(6)
S1S	0,0613(3)	0,0367(3)	0,0404(3)	0,0005(2)	0,0144(2)	-0,0001(2)
C1	0,0385(1)	0,0332(9)	0,0272(9)	-0,0006(7)	0,0107(7)	-0,0009(7)
C2	0,0440(1)	0,0590(1)	0,0325(1)	-0,0078(1)	0,0063(9)	0,0025(9)
C3	0,0552(1)	0,0691(2)	0,0296(1)	-0,0040(1)	0,0040(9)	0,0057(1)
C4	0,0625(1)	0,0602(1)	0,0316(1)	-0,0016(1)	0,0161(1)	0,0094(9)
C5	0,0512(1)	0,0430(1)	0,0354(1)	-0,0061(9)	0,0173(9)	0,0006(8)
C6	0,0394(1)	0,0307(9)	0,0304(9)	-0,0010(8)	0,0116(7)	-0,0005(7)
C7	0,0359(9)	0,0289(9)	0,0384(1)	-0,0027(7)	0,0122(8)	-0,0023(7)
C8	0,0402(1)	0,0522(1)	0,0476(1)	-0,0078(1)	0,0168(9)	-0,0014(1)
C9	0,0377(1)	0,0366(1)	0,0350(1)	-0,0057(8)	0,0025(8)	-0,0033(8)
C10	0,0432(1)	0,0578(1)	0,0386(1)	-0,0089(1)	-0,0004(9)	-0,0076(1)
C11	0,0461(1)	0,0583(1)	0,0364(1)	0,0111(1)	-0,0004(9)	-0,0057(1)
C1S	0,0599(2)	0,0438(1)	0,0824(2)	0,0019(1)	0,0212(1)	-0,0147(1)
C2S	0,0724(2)	0,0638(2)	0,0544(2)	-0,0158(1)	0,0000(1)	-0,0072(1)

Tab. 58: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(26)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,18701(8)	0,44248(8)	0,07406(3)	0,03921(2)
Cl1	0,29141(2)	0,28173(2)	-0,00710(8)	0,0526(4)
Cl2	0,05837(2)	0,05242(2)	0,22642(8)	0,0522(4)
O1	0,3448(6)	0,6182(6)	0,0765(3)	0,0608(1)
O1W	0,2877(6)	0,3130(6)	0,1676(2)	0,0560(1)
N1	-0,0320(5)	0,3391(6)	0,0821(2)	0,0413(1)
N2	0,0676(5)	0,6076(5)	0,1253(2)	0,0413(1)
N3	0,1539(6)	0,7430(6)	0,1396(3)	0,0461(1)
C1	-0,0781(7)	0,1995(7)	0,0562(3)	0,0482(1)
C2	-0,2312(7)	0,1388(8)	0,0668(3)	0,0524(1)
C3	-0,3376(8)	0,2269(8)	0,1047(4)	0,0565(2)
C4	-0,2886(7)	0,3715(7)	0,1328(3)	0,0481(1)
C5	-0,1355(6)	0,4248(7)	0,1209(3)	0,0400(1)
C6	-0,0751(6)	0,5809(7)	0,1469(3)	0,0426(1)
C7	-0,1693(8)	0,6891(9)	0,1919(4)	0,0632(2)
C8	0,3018(7)	0,7428(7)	0,1117(3)	0,0446(1)
C9	0,4004(8)	0,8870(8)	0,1247(4)	0,0606(2)

Tab. 59: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(26)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0363(3)	0,0356(3)	0,0459(3)	-0,0045(3)	0,0090(2)	-0,0061(3)
Cl1	0,0513(8)	0,0489(8)	0,0577(8)	-0,0052(6)	0,0173(6)	-0,0149(6)
Cl2	0,0567(8)	0,0421(7)	0,0579(8)	-0,0011(6)	0,0082(6)	-0,0006(7)
O1	0,055(3)	0,054(3)	0,073(3)	-0,007(2)	0,014(2)	-0,007(2)
O1W	0,059(3)	0,055(3)	0,053(3)	-0,011(2)	0,003(2)	0,005(2)
N1	0,034(2)	0,039(2)	0,050(3)	-0,0067(2)	0,0052(2)	-0,005(2)
N2	0,038(2)	0,035(2)	0,050(3)	-0,0065(2)	0,0094(2)	-0,0084(2)
N3	0,043(2)	0,037(2)	0,059(3)	-0,009(2)	0,013(2)	-0,014(2)
C1	0,048(3)	0,035(3)	0,061(3)	-0,005(2)	0,003(3)	-0,010(2)
C2	0,051(3)	0,043(3)	0,063(4)	-0,012(3)	0,000(3)	-0,007(3)
C3	0,044(3)	0,051(4)	0,074(4)	-0,015(3)	0,005(3)	0,001(3)
C4	0,039(3)	0,044(3)	0,062(4)	-0,005(2)	0,012(2)	-0,001(3)
C5	0,033(2)	0,040(3)	0,047(3)	-0,007(2)	0,009(2)	-0,005(2)
C6	0,037(3)	0,043(3)	0,048(3)	-0,005(2)	0,010(2)	-0,011(2)
C7	0,052(4)	0,061(4)	0,077(4)	-0,015(3)	0,027(3)	-0,027(3)
C8	0,042(3)	0,036(3)	0,056(3)	-0,008(2)	0,010(2)	-0,005(2)
C9	0,049(3)	0,045(3)	0,088(5)	-0,017(3)	0,024(3)	-0,019(3)

Tab. 60: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(27)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0	0,5	0,5	0,0382(3)
Cu2	0,12438(1)	0,43867(9)	0,15551(7)	0,0442(2)
Cl1	0,2794(2)	0,54917(2)	0,27976(2)	0,0465(3)
Cl2	0,2268(2)	0,43623(2)	0,67150(2)	0,0439(3)
Cl3	-0,0324(2)	0,33456(2)	0,01667(2)	0,0492(4)
O1W	0,4448(8)	0,3330(6)	-0,0012(5)	0,0717(1)
N1	0,1694(7)	0,1299(5)	0,5274(5)	0,0362(1)
N2	0,1199(7)	0,2730(5)	0,4445(4)	0,0385(1)
N3	0,1787(7)	0,2433(5)	0,3081(4)	0,0395(1)
C1	0,1336(9)	0,1038(7)	0,6747(6)	0,0431(1)
C2	0,1953(1)	-0,0500(7)	0,7385(6)	0,0473(1)
C3	0,2913(1)	-0,1792(7)	0,6586(7)	0,0516(2)
C4	0,3222(9)	-0,1507(7)	0,5141(6)	0,0459(1)
C5	0,2617(8)	0,0080(6)	0,4457(6)	0,0378(1)
C6	0,2645(8)	0,0852(6)	0,3048(6)	0,0395(1)
C7	0,3480(1)	0,0096(7)	0,1725(6)	0,0521(2)

Tab. 61: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(27)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0455(6)	0,0346(5)	0,0330(5)	-0,0104(5)	-0,0053(4)	-0,0066(4)
Cu2	0,0605(5)	0,0437(4)	0,0314(4)	-0,0221(4)	-0,0062(3)	-0,0023(3)
Cl1	0,0505(9)	0,0500(8)	0,0428(8)	-0,0212(7)	-0,0044(7)	-0,0072(6)
Cl2	0,0472(8)	0,0472(8)	0,0372(7)	-0,0147(7)	-0,0053(6)	-0,0077(6)
Cl3	0,0706(1)	0,0476(8)	0,0346(7)	-0,0277(8)	-0,0069(7)	-0,0017(6)
O1W	0,079(3)	0,069(3)	0,062(3)	-0,021(3)	0,013(3)	-0,018(2)
N1	0,042(3)	0,031(2)	0,034(2)	-0,010(2)	-0,004(2)	-0,0037(2)
N2	0,054(3)	0,035(2)	0,026(2)	-0,015(2)	-0,005(2)	-0,0013(2)
N3	0,049(3)	0,040(3)	0,029(2)	-0,013(2)	0,000(2)	-0,011(2)
C1	0,052(4)	0,047(3)	0,031(3)	-0,020(3)	0,003(3)	-0,007(3)
C2	0,056(4)	0,045(3)	0,039(3)	-0,020(3)	-0,001(3)	0,002(3)
C3	0,055(4)	0,038(3)	0,059(4)	-0,016(3)	-0,007(3)	0,003(3)
C4	0,050(4)	0,039(3)	0,048(4)	-0,014(3)	0,005(3)	-0,012(3)
C5	0,038(3)	0,034(3)	0,041(3)	-0,010(2)	0,001(2)	-0,011(2)
C6	0,040(3)	0,038(3)	0,039(3)	-0,011(3)	-0,002(2)	-0,009(2)
C7	0,058(4)	0,048(4)	0,045(4)	-0,012(3)	0,008(3)	-0,019(3)

Tab. 62: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(28)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,32907(6)	0,25	0,33799(6)	0,0808(5)
Cl1	0,44179(1)	0,0151(2)	0,33981(1)	0,0707(5)
O1	0,2978(4)	0,25	0,1797(4)	0,117(3)
N1	0,2908(4)	0,25	0,4863(4)	0,0596(2)
N2	0,1823(4)	0,25	0,3294(4)	0,080(2)
N3	0,1428(5)	0,25	0,2329(5)	0,132(5)
N4	0,3194(6)	0,25	-0,0768(6)	0,123(4)
C1	0,3554(6)	0,25	0,5649(6)	0,108(5)
C2	0,3226(6)	0,25	0,6656(5)	0,073(3)
C3	0,2225(6)	0,25	0,6841(5)	0,070(2)
C4	0,1555(7)	0,25	0,6030(6)	0,124(6)
C5	0,1923(5)	0,25	0,5051(5)	0,069(2)
C6	0,1291(6)	0,25	0,4114(6)	0,152(7)
C7	0,0165(8)	0,25	0,4146(9)	0,46(3)
C8	0,2097(5)	0,25	0,1593(5)	0,0497(2)
C9	0,1680(6)	0,25	0,0513(5)	0,063(2)
C10	0,2516(6)	0,25	-0,0213(6)	0,075(3)

Tab. 63: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(28)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0346(4)	0,1752(1)	0,0327(4)	0	0,0000(3)	0
Cl1	0,0526(7)	0,0974(1)	0,0620(8)	0,0018(7)	0,0028(6)	-0,0128(8)
O1	0,044(3)	0,277(1)	0,028(3)	0	-0,0038(2)	0
N1	0,036(2)	0,112(6)	0,031(2)	0	0,001(2)	0
N2	0,033(3)	0,175(8)	0,031(3)	0	-0,004(2)	0
N3	0,029(3)	0,335(2)	0,032(3)	0	-0,005(2)	0
N4	0,064(5)	0,264(1)	0,042(4)	0	-0,002(4)	0
C1	0,040(4)	0,250(2)	0,035(4)	0	-0,004(3)	0
C2	0,053(4)	0,133(8)	0,034(3)	0	-0,008(3)	0
C3	0,063(4)	0,113(8)	0,033(3)	0	0,004(3)	0
C4	0,044(4)	0,292(2)	0,038(4)	0	0,007(3)	0
C5	0,035(3)	0,136(8)	0,035(3)	0	0,002(2)	0
C6	0,029(3)	0,39(2)	0,037(4)	0	0,003(3)	0
C7	0,032(4)	1,29(1)	0,047(6)	0	0,004(4)	0
C8	0,036(3)	0,079(5)	0,034(3)	0	-0,001(2)	0
C9	0,043(3)	0,108(7)	0,038(3)	0	-0,003(3)	0
C10	0,048(4)	0,137(9)	0,040(4)	0	-0,007(3)	0

Tab. 64: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(30)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,4711(3)	0,57743(1)	0,16203(1)	0,0568(6)
Br1	0,2375(2)	0,69183(2)	0,15706(1)	0,0570(5)
Br2	0,7183(2)	0,69325(2)	0,16687(2)	0,0627(6)
O1	0,464(2)	0,5481(7)	0,3186(7)	0,075(4)
N1	0,481(2)	0,5406(8)	0,0142(8)	0,052(4)
N2	0,522(2)	0,4345(8)	0,1703(8)	0,062(3)
N3	0,545(3)	0,3958(9)	0,2680(8)	0,081(6)
N4	0,503(5)	0,5714(1)	0,5748(1)	0,150(1)
C1	0,460(3)	0,6011(1)	-0,0643(1)	0,078(6)
C2	0,480(2)	0,5728(1)	-0,1641(1)	0,060(4)
C3	0,520(3)	0,4751(1)	-0,1829(1)	0,060(5)
C4	0,536(4)	0,4087(1)	-0,1017(1)	0,085(7)
C5	0,524(2)	0,4443(9)	-0,0039(1)	0,047(4)
C6	0,546(4)	0,3816(1)	0,0883(1)	0,084(8)
C7	0,601(5)	0,2742(2)	0,0857(2)	0,17(2)
C8	0,503(2)	0,4625(9)	0,3392(1)	0,046(3)
C9	0,519(3)	0,4223(1)	0,4479(9)	0,063(5)
C10	0,515(4)	0,5053(1)	0,5186(1)	0,076(6)

Tab. 65: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(30)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,1080(2)	0,0350(8)	0,0274(7)	0,0070(1)	0,0009(1)	0,0001(9)
Br1	0,0708(1)	0,0544(1)	0,0458(9)	0,0028(9)	0,0022(1)	-0,0060(1)
Br2	0,0707(1)	0,0581(1)	0,0594(1)	-0,0021(9)	-0,0077(1)	0,0046(1)
O1	0,157(1)	0,040(6)	0,028(5)	0,023(8)	0,001(8)	0,001(4)
N1	0,092(1)	0,031(6)	0,033(5)	0,000(8)	0,015(8)	0,002(5)
N2	0,124(1)	0,034(5)	0,028(5)	-0,018(9)	0,007(9)	0,002(5)
N3	0,19(2)	0,037(7)	0,017(5)	0,009(1)	0,005(9)	-0,001(5)
N4	0,34(4)	0,061(1)	0,050(9)	-0,01(2)	-0,041(2)	0,009(8)
C1	0,146(2)	0,058(1)	0,030(7)	0,026(1)	0,009(1)	0,003(7)
C2	0,094(1)	0,052(8)	0,035(6)	0,011(1)	0,005(1)	0,003(8)
C3	0,104(2)	0,047(8)	0,030(7)	0,002(1)	-0,002(1)	-0,002(6)
C4	0,18(2)	0,040(9)	0,030(7)	-0,006(2)	-0,007(1)	-0,012(7)
C5	0,077(1)	0,029(7)	0,034(6)	0,006(9)	-0,009(9)	-0,003(6)
C6	0,19(2)	0,028(8)	0,034(7)	0,003(1)	0,000(1)	-0,006(6)
C7	0,41(6)	0,034(1)	0,063(1)	0,06(2)	-0,05(2)	-0,022(1)
C8	0,066(1)	0,038(7)	0,034(6)	0,007(8)	0,004(1)	-0,002(7)
C9	0,113(2)	0,043(8)	0,032(6)	-0,016(1)	-0,008(1)	0,004(7)
C10	0,16(2)	0,041(9)	0,028(7)	-0,011(2)	0,001(1)	0,011(7)

Tab. 66: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(31)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,91724(8)	-0,02119(5)	0,17299(1)	0,0392(2)
Br1	0,89600(8)	0,10176(5)	-0,07339(1)	0,0539(3)
O1	0,7525(5)	-0,0937(3)	0,0846(6)	0,0482(1)
N1	1,0328(6)	0,0646(4)	0,3179(6)	0,0374(1)
N2	0,7661(5)	0,0218(4)	0,2954(7)	0,0382(1)
N3	0,6281(6)	-0,0132(4)	0,2603(7)	0,0421(1)
N4	0,5025(8)	-0,2067(5)	-0,1620(1)	0,068(2)
C1	1,1707(8)	0,0869(5)	0,3173(9)	0,0465(2)
C2	1,2322(9)	0,1529(5)	0,4144(1)	0,0542(2)
C3	1,1482(1)	0,1946(5)	0,5127(1)	0,060(2)
C4	1,0054(8)	0,1731(5)	0,5151(9)	0,0488(2)
C5	0,9496(8)	0,1083(4)	0,4158(8)	0,0401(1)
C6	0,7937(7)	0,0796(4)	0,4022(8)	0,0401(2)
C7	0,6871(9)	0,1181(6)	0,5011(1)	0,062(2)
C8	0,6388(7)	-0,0725(4)	0,1490(8)	0,0389(1)
C9	0,4993(7)	-0,1194(5)	0,0993(9)	0,0460(2)
C10	0,5020(8)	-0,1677(5)	-0,0493(1)	0,0478(2)

Tab. 67: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(31)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0329(4)	0,0445(5)	0,0415(5)	-0,0041(3)	0,0095(3)	-0,0099(4)
Br1	0,0476(4)	0,0590(5)	0,0560(5)	0,0036(4)	0,0087(3)	-0,0018(4)
O1	0,038(2)	0,052(3)	0,056(3)	-0,007(2)	0,012(2)	-0,017(2)
N1	0,040(3)	0,042(3)	0,030(3)	-0,001(2)	0,004(2)	-0,002(2)
N2	0,035(3)	0,041(3)	0,039(3)	0,001(2)	0,007(2)	0,002(3)
N3	0,034(3)	0,049(3)	0,045(3)	0,001(2)	0,008(2)	-0,001(3)
N4	0,071(5)	0,067(5)	0,067(5)	-0,013(4)	0,007(4)	-0,013(4)
C1	0,045(4)	0,053(4)	0,042(4)	-0,010(3)	0,004(3)	-0,005(3)
C2	0,056(4)	0,052(4)	0,055(5)	-0,015(4)	0,006(4)	-0,002(4)
C3	0,081(6)	0,045(4)	0,051(5)	-0,017(4)	0,002(4)	-0,007(4)
C4	0,063(4)	0,038(4)	0,044(4)	0,003(3)	0,001(3)	-0,004(3)
C5	0,053(4)	0,032(3)	0,035(4)	0,001(3)	0,005(3)	-0,002(3)
C6	0,042(3)	0,043(4)	0,035(4)	0,010(3)	0,004(3)	0,001(3)
C7	0,052(4)	0,091(7)	0,044(5)	0,015(4)	0,003(3)	-0,024(4)
C8	0,036(3)	0,042(4)	0,039(4)	-0,002(3)	0,005(3)	0,008(3)
C9	0,038(3)	0,047(4)	0,053(4)	-0,009(3)	0,003(3)	-0,004(3)
C10	0,040(3)	0,045(4)	0,057(5)	-0,003(3)	0,000(3)	0,008(4)

Tab. 68: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(32)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,92152(1)	0,05104(7)	0,05834(2)	0,0443(3)
I1	1,10973(7)	-0,02560(4)	0,28158(1)	0,03981(2)
O1	1,0945(7)	0,1711(5)	0,0072(1)	0,059(2)
N1	0,7382(6)	0,0342(5)	0,1365(8)	0,0325(2)
N2	0,8679(7)	0,1759(5)	0,1373(9)	0,0300(2)
N3	0,9400(8)	0,2457(6)	0,1161(1)	0,037(2)
N4	1,3577(1)	0,2842(6)	-0,0512(1)	0,074(3)
C1	0,6757(9)	-0,0393(6)	0,1387(1)	0,042(3)
C2	0,5616(1)	-0,0496(7)	0,2065(1)	0,052(3)
C3	0,5061(1)	0,0196(9)	0,2694(1)	0,058(3)
C4	0,5657(8)	0,0962(7)	0,2628(1)	0,044(3)
C5	0,6827(8)	0,1023(6)	0,1986(1)	0,030(2)
C6	0,7524(8)	0,1825(6)	0,1839(1)	0,032(2)
C7	0,6849(1)	0,2626(6)	0,2206(1)	0,049(3)
C8	1,0560(9)	0,2374(6)	0,0558(1)	0,035(2)
C9	1,1338(9)	0,3171(6)	0,0479(1)	0,045(3)
C10	1,2603(1)	0,2997(7)	-0,0080(2)	0,049(3)

Tab. 69: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(32)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0407(7)	0,0413(9)	0,0563(8)	0,0071(5)	0,0231(6)	-0,0032(6)
I1	0,0433(3)	0,0343(4)	0,0434(3)	0,0022(4)	0,0121(3)	0,0001(4)
O1	0,053(5)	0,036(5)	0,101(7)	-0,005(4)	0,046(5)	-0,016(4)
N1	0,031(4)	0,029(5)	0,039(4)	-0,001(4)	0,010(3)	-0,003(4)
N2	0,035(4)	0,024(5)	0,034(4)	-0,003(3)	0,013(3)	0,001(3)
N3	0,032(5)	0,031(6)	0,054(6)	0,000(4)	0,022(4)	-0,005(4)
N4	0,066(7)	0,078(9)	0,088(8)	-0,009(6)	0,041(6)	0,001(6)
C1	0,047(6)	0,029(7)	0,053(6)	-0,007(5)	0,017(5)	-0,001(5)
C2	0,044(6)	0,053(8)	0,060(7)	-0,019(5)	0,013(5)	0,019(5)
C3	0,045(6)	0,083(9)	0,053(6)	0,000(7)	0,031(5)	0,001(7)
C4	0,023(5)	0,059(8)	0,054(7)	-0,001(4)	0,019(5)	-0,007(5)
C5	0,017(4)	0,040(6)	0,029(5)	-0,001(4)	-0,001(4)	0,005(4)
C6	0,028(5)	0,033(6)	0,034(5)	-0,001(4)	0,006(4)	-0,004(4)
C7	0,050(6)	0,041(7)	0,059(7)	0,009(5)	0,019(5)	-0,016(5)
C8	0,040(6)	0,029(6)	0,036(5)	-0,002(4)	0,008(4)	0,006(4)
C9	0,037(6)	0,044(7)	0,057(7)	-0,009(5)	0,019(5)	-0,003(5)
C10	0,041(6)	0,047(8)	0,059(7)	-0,009(5)	0,013(5)	-0,004(5)

Tab. 68: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(33)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,29584(4)	0,24375(5)	0,46549(8)	0,03114(2)
O1	0,21465(2)	0,2368(3)	0,2660(4)	0,0380(8)
O2	0,37499(2)	0,2662(3)	0,3224(4)	0,0379(9)
N1	0,3709(2)	0,1740(4)	0,6434(5)	0,0360(1)
N2	0,2752(2)	0,0828(3)	0,4441(6)	0,0318(1)
N3	0,2202(2)	0,0473(4)	0,3365(6)	0,0341(1)
N4	0,0586(3)	0,2785(6)	0,0374(7)	0,0800(2)
N5	0,2209(2)	0,3095(4)	0,5899(6)	0,0393(1)
N6	0,3150(2)	0,4067(4)	0,4731(6)	0,0280(1)
N7	0,3682(2)	0,4486(4)	0,4143(5)	0,0309(1)
N8	0,5246(3)	0,5630(4)	0,4190(7)	0,0668(2)
C1	0,4188(3)	0,2247(4)	0,7399(7)	0,0484(1)
C2	0,4675(3)	0,1654(6)	0,8459(8)	0,0523(2)
C3	0,4634(3)	0,0490(6)	0,8470(7)	0,0463(2)
C4	0,4139(3)	-0,0054(5)	0,7456(7)	0,0382(1)
C5	0,3677(3)	0,0579(5)	0,6424(6)	0,0301(1)
C6	0,3139(3)	0,0089(4)	0,5278(6)	0,0317(1)
C7	0,3049(3)	-0,1160(4)	0,5091(7)	0,0417(2)
C8	0,1944(3)	0,1362(4)	0,2553(6)	0,0324(1)
C9	0,1339(3)	0,1066(6)	0,1305(8)	0,0500(2)
C10	0,0916(3)	0,2034(6)	0,0800(7)	0,0516(2)
C11	0,1719(3)	0,2571(6)	0,6404(6)	0,0553(2)
C12	0,1220(3)	0,3142(8)	0,6918(8)	0,068(2)
C13	0,1217(3)	0,4310(8)	0,6891(9)	0,063(2)
C14	0,1718(3)	0,4868(6)	0,6366(7)	0,0475(2)
C15	0,2204(3)	0,4243(5)	0,5860(6)	0,0315(1)
C16	0,2742(3)	0,4774(4)	0,5221(6)	0,0287(1)
C17	0,2797(3)	0,6029(4)	0,5096(7)	0,0388(1)
C18	0,3939(2)	0,3667(4)	0,3428(6)	0,0289(1)
C19	0,4526(3)	0,4023(5)	0,2694(8)	0,0461(2)
C20	0,4922(3)	0,4938(5)	0,3534(7)	0,0455(2)

Tab. 69: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20}m^2] für **(33)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0391(3)	0,0214(3)	0,0321(2)	-0,0015(3)	0,00460(2)	0,0003(4)
O1	0,042(2)	0,027(2)	0,043(2)	-0,0047(2)	0,0029(2)	0,0023(2)
O2	0,046(2)	0,025(2)	0,042(2)	0,0026(2)	0,0064(2)	-0,0033(2)
N1	0,045(3)	0,025(2)	0,036(3)	-0,005(2)	0,005(2)	0,005(2)
N2	0,041(3)	0,024(2)	0,031(3)	-0,0054(2)	0,007(2)	0,003(2)
N3	0,037(3)	0,024(2)	0,039(3)	-0,0073(2)	0,000(2)	-0,005(2)
N4	0,062(4)	0,083(5)	0,085(4)	0,009(3)	-0,011(3)	0,007(4)
N5	0,046(3)	0,032(3)	0,040(3)	-0,014(2)	0,008(2)	-0,002(2)
N6	0,028(3)	0,027(2)	0,029(2)	-0,0039(2)	0,005(2)	-0,006(2)
N7	0,032(2)	0,024(2)	0,038(3)	-0,0065(2)	0,008(2)	0,002(2)
N8	0,044(3)	0,052(3)	0,098(5)	-0,009(3)	-0,001(3)	0,015(3)
C1	0,056(4)	0,032(3)	0,054(3)	-0,012(3)	0,003(3)	0,002(3)
C2	0,046(4)	0,056(4)	0,049(4)	-0,013(3)	-0,007(3)	0,004(3)
C3	0,037(3)	0,056(4)	0,043(3)	0,000(3)	0,003(3)	0,007(3)
C4	0,046(4)	0,032(3)	0,038(3)	0,006(2)	0,012(3)	0,009(2)
C5	0,039(3)	0,025(3)	0,029(3)	0,001(2)	0,010(2)	0,005(2)
C6	0,044(3)	0,020(2)	0,033(3)	-0,002(2)	0,013(2)	0,004(2)
C7	0,062(4)	0,018(2)	0,046(4)	-0,003(2)	0,012(3)	-0,001(2)
C8	0,037(3)	0,027(3)	0,033(3)	-0,010(2)	0,006(2)	-0,005(2)
C9	0,048(4)	0,042(4)	0,055(4)	-0,007(3)	-0,003(3)	0,002(3)
C10	0,045(4)	0,060(4)	0,047(4)	-0,004(3)	0,001(3)	0,001(3)
C11	0,063(4)	0,050(4)	0,055(3)	-0,026(4)	0,015(3)	-0,004(4)
C12	0,051(4)	0,100(6)	0,059(4)	-0,026(4)	0,022(3)	0,000(4)
C13	0,043(4)	0,096(7)	0,053(4)	0,008(4)	0,017(3)	-0,009(4)
C14	0,043(3)	0,057(4)	0,045(4)	0,011(3)	0,014(3)	-0,008(3)
C15	0,034(3)	0,035(3)	0,023(3)	0,003(2)	-0,001(2)	-0,003(2)
C16	0,035(3)	0,021(2)	0,027(3)	0,004(2)	0,000(2)	-0,004(2)
C17	0,054(4)	0,022(2)	0,039(3)	0,002(2)	0,005(3)	-0,004(2)
C18	0,032(3)	0,027(3)	0,027(3)	0,000(2)	0,003(2)	0,001(2)
C19	0,040(3)	0,046(4)	0,055(4)	0,002(3)	0,017(3)	0,003(3)
C20	0,029(3)	0,046(3)	0,062(4)	0,002(3)	0,010(3)	0,018(3)

Tab. 70: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(35)**.

Atom	x	y	z	U _{eq}
Cu1	0,47870(1)	0,03201(1)	0,79288(1)	0,0416(2)
I1	0,57849(8)	0,22408(7)	0,88988(7)	0,05102(2)
S1	0,1760(3)	0,1982(3)	0,7437(3)	0,0549(6)
N1	0,7346(8)	-0,1437(7)	0,8026(7)	0,0375(1)
N2	0,4111(8)	-0,0808(7)	0,6729(6)	0,0358(1)
N3	0,2322(8)	-0,0301(7)	0,6102(7)	0,0349(1)
N4	-0,0644(9)	0,1614(9)	0,5848(8)	0,0491(2)
C1	0,8958(1)	-0,1686(1)	0,8682(1)	0,0476(2)
C2	1,0564(1)	-0,2990(1)	0,8719(1)	0,0493(2)
C3	1,0524(1)	-0,4068(1)	0,8086(1)	0,053(2)
C4	0,8827(1)	-0,3822(1)	0,7362(9)	0,0481(2)
C5	0,7239(1)	-0,2486(9)	0,7352(9)	0,0413(2)
C6	0,5399(1)	-0,2117(1)	0,6632(8)	0,0421(2)
C7	0,5091(1)	-0,3172(1)	0,5888(1)	0,052(2)
C8	0,1157(1)	0,0979(1)	0,6410(8)	0,0396(2)

Tab. 71: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(35)**.

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Cu1	0,0327(5)	0,0430(5)	0,0499(5)	-0,0054(4)	-0,0035(4)	-0,0233(4)
I1	0,0478(3)	0,0512(3)	0,0583(3)	-0,0147(2)	-0,0009(2)	-0,0254(3)
S1	0,0389(1)	0,0538(1)	0,0738(1)	0,0011(9)	-0,0114(1)	-0,0382(1)
N1	0,028(3)	0,037(3)	0,045(3)	-0,005(2)	-0,006(2)	-0,014(3)
N2	0,029(3)	0,039(3)	0,036(3)	-0,007(2)	0,000(2)	-0,013(3)
N3	0,030(3)	0,039(3)	0,036(3)	-0,011(2)	-0,002(2)	-0,015(2)
N4	0,028(3)	0,054(4)	0,059(4)	0,003(3)	-0,005(3)	-0,029(3)
C1	0,040(4)	0,049(4)	0,053(4)	-0,013(3)	0,003(3)	-0,019(4)
C2	0,031(4)	0,053(5)	0,056(5)	-0,005(3)	-0,008(3)	-0,017(4)
C3	0,042(4)	0,041(4)	0,065(5)	-0,003(4)	-0,009(4)	-0,014(4)
C4	0,041(4)	0,045(4)	0,051(4)	-0,002(3)	0,000(3)	-0,022(4)
C5	0,034(4)	0,042(4)	0,042(4)	-0,006(3)	0,004(3)	-0,015(3)
C6	0,045(4)	0,041(4)	0,035(3)	-0,010(3)	0,002(3)	-0,013(3)
C7	0,038(4)	0,053(5)	0,067(5)	-0,003(4)	-0,006(4)	-0,034(4)
C8	0,034(4)	0,047(4)	0,041(4)	-0,014(3)	0,004(3)	-0,020(3)

Tab. 72: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(36)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,68977(8)	0,41712(7)	0,55585(6)	0,03406(2)
O1	0,7190(4)	0,1820(3)	0,6748(3)	0,0396(8)
O2	0,5930(4)	0,4494(3)	0,3816(3)	0,0343(8)
O3	0,8406(4)	0,2850(4)	0,2944(4)	0,0491(9)
N1	0,7145(5)	0,6367(4)	0,4898(4)	0,0362(9)
N2	0,8155(5)	0,3749(4)	0,7112(4)	0,0303(9)
N3	0,8561(5)	0,2206(4)	0,8222(4)	0,0344(9)
N4	0,6282(7)	-0,1631(6)	0,9225(6)	0,0759(2)
C1	0,6511(6)	0,7745(6)	0,3733(5)	0,0468(1)
C2	0,6755(7)	0,9174(6)	0,3434(6)	0,0509(1)
C3	0,7705(7)	0,9192(6)	0,4323(6)	0,0517(1)
C4	0,8345(6)	0,7797(5)	0,5536(5)	0,0416(1)
C5	0,8048(5)	0,6410(5)	0,5808(5)	0,0304(1)
C6	0,8603(5)	0,4865(5)	0,7100(5)	0,0305(1)
C7	0,9566(7)	0,4672(6)	0,8248(5)	0,0465(1)
C8	0,7991(6)	0,1335(5)	0,7885(5)	0,0333(1)
C9	0,8411(6)	-0,0445(5)	0,8922(5)	0,0427(1)
C10	0,7171(7)	-0,1069(6)	0,9090(5)	0,0462(1)
C11	0,6922(6)	0,3714(5)	0,2829(5)	0,0304(1)
C12	0,6110(7)	0,3963(7)	0,1528(5)	0,0551(1)

Tab. 73: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(36)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0429(4)	0,0352(3)	0,0264(3)	-0,0180(2)	-0,0142(2)	-0,0019(2)
O1	0,053(2)	0,0317(2)	0,0362(2)	-0,0179(2)	-0,0231(2)	0,0006(1)
O2	0,039(2)	0,0400(2)	0,0258(2)	-0,0129(1)	-0,0099(2)	-0,0116(1)
O3	0,032(2)	0,058(2)	0,055(2)	-0,0127(2)	-0,0083(2)	-0,0202(2)
N1	0,041(2)	0,034(2)	0,032(2)	-0,0161(2)	-0,0128(2)	-0,0005(2)
N2	0,035(2)	0,0289(2)	0,0282(2)	-0,0130(2)	-0,0098(2)	-0,0055(2)
N3	0,041(2)	0,0299(2)	0,031(2)	-0,0134(2)	-0,0139(2)	-0,0026(2)
N4	0,085(4)	0,062(3)	0,086(4)	-0,046(3)	-0,014(3)	-0,002(3)
C1	0,051(3)	0,046(3)	0,043(3)	-0,022(2)	-0,021(3)	0,001(2)
C2	0,066(4)	0,035(3)	0,046(3)	-0,022(3)	-0,021(3)	0,005(2)
C3	0,059(4)	0,040(3)	0,057(3)	-0,029(3)	-0,010(3)	-0,001(3)
C4	0,045(3)	0,035(3)	0,051(3)	-0,021(2)	-0,013(3)	-0,008(2)
C5	0,027(3)	0,035(2)	0,029(2)	-0,013(2)	-0,007(2)	-0,0069(2)
C6	0,027(3)	0,033(2)	0,031(2)	-0,009(2)	-0,005(2)	-0,011(2)
C7	0,058(4)	0,049(3)	0,042(3)	-0,029(2)	-0,023(3)	-0,002(2)
C8	0,034(3)	0,033(2)	0,029(2)	-0,011(2)	-0,006(2)	-0,0061(2)
C9	0,057(4)	0,032(2)	0,031(3)	-0,013(2)	-0,015(2)	-0,002(2)
C10	0,061(4)	0,034(3)	0,041(3)	-0,019(3)	-0,010(3)	-0,005(2)
C11	0,038(3)	0,026(2)	0,029(2)	-0,017(2)	-0,007(2)	-0,0021(2)
C12	0,059(4)	0,082(4)	0,035(3)	-0,029(3)	-0,009(3)	-0,025(3)

Tab. 74: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für (37).

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,57566(2)	0,17587(5)	0,26781(3)	0,03714(1)
O1	0,61756(1)	-0,0305(3)	0,35089(2)	0,0407(5)
S1	0,86786(6)	0,52003(1)	0,41257(6)	0,0500(2)
N1	0,48234(2)	0,3481(3)	0,17746(2)	0,0338(5)
N2	0,44158(2)	0,0498(3)	0,23692(2)	0,0310(5)
N3	0,44011(2)	-0,1099(3)	0,28031(2)	0,0341(5)
N4	0,5128(3)	-0,2862(4)	0,5726(2)	0,0641(8)
N5	0,7046(2)	0,3079(4)	0,3129(2)	0,0523(7)
C1	0,5101(3)	0,5022(4)	0,1497(2)	0,0430(7)
C2	0,4377(3)	0,6074(5)	0,0864(2)	0,0532(8)
C3	0,3346(3)	0,5460(5)	0,0497(3)	0,0591(9)
C4	0,3041(2)	0,3866(5)	0,0778(2)	0,0490(8)
C5	0,3799(2)	0,2884(4)	0,14296(2)	0,0333(6)
C6	0,35750(2)	0,1176(4)	0,1795(2)	0,0333(6)
C7	0,2479(2)	0,0349(5)	0,1541(3)	0,0535(9)
C8	0,5374(2)	-0,1349(4)	0,3371(2)	0,0330(6)
C9	0,5545(2)	-0,3047(4)	0,3914(2)	0,0397(6)
C10	0,5321(2)	-0,2930(4)	0,4932(2)	0,0404(7)
C11	0,7725(2)	0,3952(4)	0,3537(2)	0,0362(6)

Tab. 75: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für (37).

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,02985(2)	0,0330(2)	0,0432(2)	-0,00822(1)	-0,00726(1)	0,00836(2)
O1	0,0339(9)	0,0391(1)	0,0444(1)	-0,0035(8)	-0,0052(8)	0,0106(9)
S1	0,0447(4)	0,0573(6)	0,0461(4)	-0,0225(4)	0,0039(3)	-0,0120(4)
N1	0,0394(1)	0,0319(1)	0,0280(1)	-0,0008(9)	0,0005(9)	0,0011(9)
N2	0,0289(1)	0,0293(1)	0,0333(1)	-0,0010(8)	0,0022(8)	0,0016(9)
N3	0,0322(1)	0,0283(1)	0,0411(1)	-0,0028(9)	0,0051(9)	0,0027(1)
N4	0,103(2)	0,046(2)	0,0461(2)	0,0050(2)	0,0205(2)	0,0018(1)
N5	0,0426(1)	0,0503(2)	0,0570(2)	-0,0205(1)	-0,0092(1)	0,0051(1)
C1	0,0562(2)	0,0365(2)	0,0335(1)	-0,0063(1)	0,0009(1)	0,0004(1)
C2	0,080(2)	0,036(2)	0,0414(2)	0,0047(2)	0,0048(2)	0,0074(1)
C3	0,071(2)	0,049(2)	0,0526(2)	0,0192(2)	-0,0012(2)	0,0133(2)
C4	0,0429(2)	0,051(2)	0,0476(2)	0,0126(1)	-0,0050(1)	0,0042(2)
C5	0,0323(1)	0,0346(2)	0,0314(1)	0,0057(1)	0,0022(1)	-0,0010(1)
C6	0,0248(1)	0,0384(2)	0,0354(1)	-0,0003(1)	0,0020(1)	-0,0026(1)
C7	0,0290(1)	0,065(2)	0,062(2)	-0,0113(1)	-0,0024(1)	0,0064(2)
C8	0,0382(1)	0,0279(2)	0,0334(1)	0,0002(1)	0,0077(1)	0,0008(1)
C9	0,0480(2)	0,0296(2)	0,0421(2)	0,0053(1)	0,0100(1)	0,0030(1)
C10	0,0490(2)	0,0261(2)	0,0443(2)	0,0035(1)	0,0043(1)	0,0053(1)
C11	0,0293(1)	0,0374(2)	0,0409(2)	0,0002(1)	0,0042(1)	0,0065(1)

Tab. 76: Lageparameter und isotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(38)**.

Atom	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0,57492(7)	0,01906(3)	0,82968(9)	0,04141(2)
O1	0,7313(4)	0,09335(2)	0,9193(4)	0,0449(9)
N1	0,4694(4)	-0,0623(2)	0,6763(6)	0,0403(1)
N2	0,7393(4)	-0,0153(2)	0,7168(5)	0,0377(9)
N3	0,8762(4)	0,0208(2)	0,7604(5)	0,0432(9)
N4	0,9734(6)	0,2196(3)	1,1616(8)	0,0840(2)
N5	0,3980(4)	0,0588(2)	0,9172(5)	0,0411(1)
N6	0,3822(4)	0,1225(3)	0,9522(6)	0,0514(1)
N7	0,3575(6)	0,1822(3)	0,9875(9)	0,106(2)
C1	0,3303(6)	-0,0881(3)	0,6686(7)	0,0466(1)
C2	0,2755(6)	-0,1476(3)	0,5649(7)	0,0537(2)
C3	0,3677(6)	-0,1829(3)	0,4648(8)	0,0565(2)
C4	0,5150(6)	-0,1563(3)	0,4731(7)	0,0469(1)
C5	0,5637(5)	-0,0977(3)	0,5791(7)	0,0370(1)
C6	0,7194(5)	-0,0684(3)	0,6064(6)	0,0363(1)
C7	0,8360(6)	-0,0972(3)	0,5043(7)	0,0584(2)
C8	0,8546(5)	0,0761(2)	0,8660(7)	0,0383(1)
C9	0,9955(6)	0,1231(3)	0,9234(8)	0,0527(2)
C10	0,9765(6)	0,1753(3)	1,0546(8)	0,0524(2)

Tab. 77: Anisotrope thermische Auslenkungsparameter [10^{-20} m^2] für **(38)**.

Atom	U11	U22	U33	U12	U13	U23
Cu1	0,0366(3)	0,0504(3)	0,0391(4)	-0,0013(4)	0,0118(2)	-0,0030(4)
O1	0,042(2)	0,049(2)	0,047(3)	-0,0015(2)	0,0189(2)	-0,0059(2)
N1	0,037(3)	0,048(2)	0,038(3)	-0,0008(2)	0,013(2)	0,002(2)
N2	0,038(2)	0,041(2)	0,034(2)	-0,004(2)	0,0064(2)	-0,004(2)
N3	0,035(2)	0,048(2)	0,047(3)	-0,005(2)	0,0080(2)	-0,004(2)
N4	0,081(4)	0,094(4)	0,077(5)	-0,013(3)	0,010(3)	-0,018(4)
N5	0,043(3)	0,042(2)	0,039(3)	-0,002(2)	0,009(2)	-0,001(2)
N6	0,037(3)	0,047(3)	0,070(4)	-0,001(2)	0,010(2)	-0,007(3)
N7	0,087(4)	0,052(3)	0,184(7)	-0,002(3)	0,039(4)	-0,028(4)
C1	0,044(3)	0,054(3)	0,044(4)	-0,004(3)	0,014(3)	0,000(3)
C2	0,043(3)	0,064(4)	0,054(4)	-0,012(3)	0,007(3)	-0,008(3)
C3	0,058(4)	0,051(3)	0,060(4)	-0,006(3)	0,007(3)	-0,009(3)
C4	0,056(4)	0,044(4)	0,041(4)	0,001(3)	0,010(3)	-0,007(3)
C5	0,039(3)	0,036(3)	0,037(4)	0,005(2)	0,009(2)	0,002(2)
C6	0,036(3)	0,042(3)	0,031(3)	0,003(2)	0,007(2)	0,005(2)
C7	0,045(3)	0,081(4)	0,052(4)	0,012(3)	0,015(3)	-0,011(3)
C8	0,039(3)	0,040(3)	0,036(4)	-0,001(2)	0,005(2)	0,004(2)
C9	0,050(3)	0,050(3)	0,057(4)	-0,007(3)	0,007(3)	0,001(3)
C10	0,052(4)	0,055(4)	0,048(5)	-0,001(3)	0,000(3)	-0,001(3)

Erklärung

Ich versichere, dass ich die von mir vorgelegte Dissertation selbständig angefertigt, die benutzten Quellen und Hilfsmittel vollständig angegeben und die Stellen der Arbeit – einschließlich Tabellen, Karten und Abbildungen –, die anderen Werken im Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, in jedem Einzelfall als Entlehnung kenntlich gemacht habe; dass diese Dissertation noch keiner anderen Fakultät oder Universität zur Prüfung vorgelegen hat; dass sie noch nicht veröffentlicht worden ist sowie, dass ich eine solche Veröffentlichung vor Abschluss des Promotionsverfahrens nicht vornehmen werde. Die Bestimmungen der Promotionsordnung sind mir bekannt. Die von mir vorgelegte Dissertation ist von Prof. Dr. Gerd Meyer betreut worden.